

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 16

Contribution à l'Étude
des
Réactions analytiques de l'Ammoniac
et de leur
Application à l'analyse des eaux

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le juillet 1934

PAR

Henri RAPPENEAU

Pharmacien
Interne des Hôpitaux de Paris

JURY { MM. SOMMELET, *Président.*
GORIS, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

N° 16

Contribution à l'Étude
des
Réactions analytiques de l'Ammoniac
et de leur
Application à l'analyse des eaux

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le juillet 1934

PAR

Henri RAPPENEAU

Pharmacien
Interne des Hôpitaux de Paris

JURY { MM. SOMMELET, *Président.*
GORIS, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, O. ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. ✱, ☉ I. et GUERBET, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Minéralogie.
PICON, ☉ I.	Chimie minérale.
BACH, ☉ I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☉ A.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I. : agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRÉ, ☉ I. : agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR SOMMELET

Pharmacien de l'Hôpital Cochin
Chevalier de la Légion d'honneur

Hommage respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MES FRÈRES

AVANT-PROPOS

Avant d'aborder l'exposé de ce travail il nous est agréable de remercier ici M. le Professeur SOMMELET d'avoir bien voulu nous accueillir dans son laboratoire et de nous y avoir toujours dirigé avec la plus grande bienveillance. Au cours de nos années d'internat il ne nous a jamais ménagé ses conseils éclairés, nous lui en sommes particulièrement reconnaissant.

Nos remerciements vont aussi à M. le Professeur GORIS pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de siéger dans ce jury et pour l'aimable accueil qu'il nous a toujours réservé lorsque nous avons eu besoin de ses conseils.

Nous prions M. le Professeur PICON, qui a bien voulu faire partie de notre jury de thèse, d'agréer ici nos remerciements respectueux.

Contribution à l'Étude des Réactions analytiques de l'Ammoniac et de leur application à l'analyse des eaux

INTRODUCTION

La recherche et le dosage des composés azotés : ammoniac, nitrites, nitrates, tient une place importante dans le contrôle chimique des eaux destinées à l'alimentation car leur présence dans l'eau étudiée permet, comme on sait, de conclure à une souillure d'origine suspecte.

Ces trois formes d'azote combiné correspondent aux trois stades successifs de la transformation, par les bactéries du sol, de l'azote de l'urée et des matières protéiques des déjections animales ; c'est là la principale source de contamination des eaux d'écoulement. Dans beaucoup de cas il existe à côté de dérivés ammoniacaux proprement dits une forme d'azote soluble que l'on considère comme un état de combinaison albuminoïde ; cette forme d'azote, que l'on peut doser séparément, correspond à ce que l'on appelle l'ammoniac albuminoïde.

L'ammoniac trouvé dans une eau ne provient d'ailleurs pas toujours de l'urée ou des albumines puisqu'il peut s'en former dans l'atmosphère, au cours des orages, entre l'azote de l'air et la vapeur d'eau sous l'influence des décharges électriques.

L'ammoniac se forme encore dans les eaux pauvres en oxygène, du fait de la réduction des nitrates par les matières organiques [1]. Il faut ajouter que ce processus

se trouve réalisé en ce qui concerne les eaux provenant de terrains granitiques boisés, lesquelles renferment souvent de l'azote ammoniacal d'origine végétale [2].

Le Comité consultatif d'hygiène de France a fixé à 0 mgr. 50 d'ammoniac par litre, la limite supérieure qu'une eau ne doit pas dépasser pour être déclarée potable.

* * *

Nous nous sommes proposé comme but de ce travail de faire une étude comparative des différents procédés connus de caractérisation et de dosage de l'ammoniac, en vue de leur application à l'analyse des eaux.

Nous exposerons nos recherches, ainsi que les résultats auxquels celles-ci nous ont conduit, d'après le plan suivant :

Un premier chapitre nous permettra de donner un aperçu historique des premières méthodes utilisées en vue du dosage de l'ammoniac.

Dans le chapitre II nous exposerons les diverses tentatives que nous avons effectuées, après de nombreux auteurs, dans le but de fixer les meilleures conditions expérimentales pour l'isolement total de l'ammoniac par distillation.

Le chapitre III nous permettra ensuite d'aborder l'étude des différentes réactions analytiques de l'ammoniac que l'on peut répartir de la manière suivante :

I. — Réactions s'accompagnant de la formation d'un composé particulier où se retrouve l'azote de l'ammoniac ; ces réactions permettent :

soit une détermination colorimétrique :

Réaction de Nessler ;
Réaction de Berthelot ;
Réaction de Trillat ;
Réaction de Graves ;

soit une détermination pondérale :

Réaction de Gerresheim ;

soit une détermination microchimique par observation de cristaux caractéristiques :

Réaction de Denigès ;

Réaction de Korenmann.

II. — Réactions colorées, non spécifiques de l'ammoniac, dues à l'état particulier d'ionisation du milieu :

Réaction de Makris ;

Réaction de Schmiz ;

Réaction de l'hématoxyline ;

Réaction de l'amidol.

Nous citons ensuite d'autres procédés de détermination qui nous semblent être d'une application moins courante.

Nous formulons enfin les conclusions qui nous semblent découler des faits exposés.

CHAPITRE I

HISTORIQUE

Il est vraisemblable que l'on doit à CHEVREUL [3] d'avoir reconnu pour la première fois dès 1811 la présence de l'ammoniac dans une eau ; cette découverte résultait d'une observation faite par ce savant au cours de ses recherches sur le principe colorant du bois de campêche. Plus tard, en 1825, BRANDES faisait une constatation analogue en ce qui concerne les eaux de pluie et ce dernier résultat fut confirmé par LIEBIG qui avait, par ailleurs, reconnu également la présence de l'ammoniac dans la neige.

La présence de l'ammoniac une fois reconnue, on devait logiquement en venir à le doser. L'un des premiers procédés utilisés dans ce but fut la méthode au chloroplatinate d'ammonium dont WILL et WARRENTRAP avaient conseillé l'utilisation pour doser l'ammoniac formé dans leur procédé de dosage de l'azote organique ; mais, en 1847, PÉLIGOT [4] critiquait cette méthode et recommandait d'extraire l'ammoniac par distillation, de le recevoir dans un excès d'acide sulfurique titré, puis de faire un dosage en retour en employant comme solution alcaline une solution titrée de saccharate de calcium.

Plus tard, en 1853, BOUSSINGAULT [5], dans un travail où il commence par rappeler les travaux de ses devanciers, donne des indications précises relatives au dosage alcalimétrique de l'ammoniac contenu dans les eaux. Il fait

d'abord la remarque suivante : « Quand on distille de l'eau renfermant une très faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation », plus exactement, dans les deux premiers cinquièmes du liquide distillé ; le liquide soumis à la distillation était d'abord alcalinisé par la potasse et le distillat était reçu dans un excès d'acide sulfurique titré ; le dosage en retour était effectué en présence de teinture de tournesol au moyen d'une solution de potasse titrée. Il évitait toute cause d'erreur en répétant les mêmes opérations avec des solutions d'ammoniac de titre connu. Il n'employait d'ailleurs que de l'eau distillée deux fois, d'abord en présence de sulfate d'aluminium, puis de potasse.

En suivant la méthode indiquée, il avait évalué la richesse de diverses eaux en ammoniac et trouvé ainsi :

Pour des eaux pluviales : 0,72 mgr. d'ammoniac par litre.

Pour des eaux de rivières : 0,18 mgr. d'ammoniac par l.

Pour des eaux de source : 0,09 mgr. d'ammoniac par l.

BOUSSINGAULT semble de plus avoir été le premier à signaler les matières fécales et les matières organiques en putréfaction comme origine possible de la souillure ammoniacale des eaux d'écoulement.

Le dosage de l'ammoniac dans les eaux a permis à BINEAU, de Lyon, de mettre en évidence l'influence des saisons sur les variations quantitatives de l'ammoniac atmosphérique, observation qui fut confirmée plus tard par BOBIERRE. Ce même dosage a permis plus tard à MUNTZ [6] de montrer que les eaux de pluie sont plus riches en ammoniac quand elles tombent dans les villes que lorsqu'elles tombent dans la campagne.

Ces divers résultats proviennent de l'emploi de la méthode alcalimétrique du dosage de l'ammoniac ; elle est d'un emploi réduit aujourd'hui, car on y a substitué,

d'une part, des méthodes colorimétriques, de l'autre, des méthodes pondérales et néphélométriques, toutes plus sensibles que la première quand il s'agit de quantités d'ammoniac inférieures au milligramme.

CHAPITRE II

DES MOYENS D'ISOLEMENT DE L'AMMONIAC

Les méthodes de recherche de très faibles quantités d'ammoniac dans les eaux risquent, si l'on ne prend pas soin d'isoler cet alcali au préalable, d'être troublées par la présence de matières étrangères (sels calcaires et magnésiens, matières albuminoïdes).

Cette séparation est particulièrement importante avant l'emploi du réactif de Nessler. BOLLEY [7] signalait, dès 1868, le trouble que produit l'alcali libre du réactif sur les sels (CO^3Ca , CO^3Mg) dissous dans la plupart des eaux et critiquait la recommandation de CHAPMAN [8], consistant à ajouter directement le réactif à l'eau à analyser.

W. OHLMULLER [9], dans son *Guide pratique pour l'analyse de l'eau*, faisait aussi remarquer l'intérêt qu'il y avait à éliminer, avant toute addition de réactif, les terres alcalines.

D'après GRAVES [10] il faudrait admettre que ces dernières contribuent à la formation de complexes de mercure et d'ammonium.

EMMERLING [11] signalait aussi l'action nuisible des matières albuminoïdes susceptibles de se trouver dans l'eau à analyser et conseillait de ne pas effectuer directement la réaction de Nessler.

Il est donc naturel que, parmi les améliorations apportées à la recherche et au dosage de l'ammoniac dans les

eaux au moyen du réactif de Nessler, figure l'élimination de ces matières nuisibles ; cette purification préalable permet à l'ammoniac d'agir d'une façon plus élective sur chaque réactif (1).

Cette purification peut être effectuée par défécation ou mieux par distillation.

A. **Défécation.** — FRANKLAND et ARMSTRONG [12] déféquaient l'eau à analyser par addition successive de petites quantités de perchlorure de fer puis de carbonate de sodium.

TROMMSDORFF [13] effectuait la défécation au moyen d'une solution de carbonate de sodium additionnée de soude caustique.

Ces pratiques ne sont plus admises aujourd'hui car, en dehors du fait qu'elles peuvent provoquer la perte d'une partie de l'ammoniac (d'après les auteurs eux-mêmes), elles introduisent dans l'eau à analyser une quantité plus ou moins grande d'alcali (soude ou carbonate de sodium) ; or, cet apport d'alcali, qui n'exerce vraisemblablement aucune influence fâcheuse sur les réactions de Nessler et de Berthelot qui mettent en jeu des quantités relativement importantes d'alcali fixe, empêcherait radicalement, au contraire, la réalisation des différentes réactions qui, nous le verrons, sont liées à la présence d'une quantité plus ou moins grande d'ions OH dans la solution étudiée.

B. **Distillation.** — La méthode de distillation peut sembler plus longue que la défécation mais elle permet la séparation absolue de l'ammoniac et sa concentration dans un faible volume d'eau, avantage indiscutable dans

(1) Il convient de remarquer que le Codex Medicamentarius de 1908 n'indique, à l'article *Eau potable*, aucune purification préalable avant l'addition du réactif de Nessler à l'eau à examiner.

le cas de traces d'ammoniac ; en outre, le distillat obtenu est exempt de toute matière dont l'action pourrait troubler une détermination colorimétrique.

BOUSSINGAULT, en 1853, comme nous l'avons vu, distillait l'eau à analyser en présence de potasse et dosait l'ammoniac dans le distillat par alcalimétrie. MILLER [14], en 1865, soumettait à la distillation deux litres d'eau additionnés de baryte, recueillait 500 cm³ de distillat qu'il divisait en deux fractions égales sur lesquelles il pratiquait la réaction de Nessler. WANKLYN, CHAPMAN et SMITH [15] utilisaient un litre d'eau et ils recueillaient un distillat du volume de 100 cm³. CAUSSE [16] opérait sur 500 cm³ d'eau, et recueillait à la distillation une première fraction de 50 cm³, puis une seconde de 30 cm³ ; il entraînait les dernières traces d'ammoniac en s'aidant d'un vide partiel.

BAUCHER [17] se servait d'un appareil d'Aubin en mettant en œuvre un litre d'eau additionné de 5 à 10 gr. de magnésie ; il recueillait en une heure 200 cm³ de distillat.

FRESENIUS [18] utilisait comme appareil une simple cornue tubulée en rapport avec un grand réfrigérant Liebig ; il employait 500 cm³ d'eau dont il distillait la dixième partie.

D'après LABAT [19] (cet auteur ne faisant d'ailleurs que reproduire la proposition de BOUSSINGAULT), il existerait un rapport constant entre la quantité d'ammoniac soumise à la distillation et celle qui a distillé à un moment donné, de sorte que, de la quantité passée à la distillation au cours des première, seconde et troisième fractions du distillat, on pourrait conclure à la quantité d'alcali total soumis à la distillation.

Appliquant cette règle à la distillation d'une eau ammoniacale il propose la technique suivante : distiller un litre d'eau additionné de 5 gr. de magnésie dans un intervalle

de 45 minutes au moins, et recueillir les 100 premiers cm^3 dans lesquels on dose l'ammoniac par alcalimétrie ; la quantité trouvée représenterait 68,8 % de la teneur primitive en ammoniac du liquide soumis à la distillation (WANKLYN et CHAPMAN fixaient ce rapport à 75 %). Cette méthode n'a fait l'objet d'applications que de la part de LABAT.

BUISSON [20] soumettait à la distillation 500 cm^3 d'eau et recueillait en une heure de distillation 50 cm^3 de liquide dans lequel il dosait l'ammoniac par alcalimétrie ; la distillation, d'après cet auteur, doit durer au moins une heure, si l'on veut faire passer la totalité de l'ammoniac dans ce faible distillat.

Ce qui ressort de l'exposé ci-dessus, c'est que la distillation de l'ammoniac nécessite, pour être menée à bien, un temps relativement long. Aussi, dans le but de remédier à cet inconvénient, avons-nous cherché d'abord à appliquer à l'analyse des eaux le pouvoir entraînant de la vapeur d'eau pour l'ammoniac, application qui, à notre connaissance, n'a pas encore été tentée.

Les différentes méthodes fondées sur l'entraînement de cet alcali par la vapeur d'eau semblent n'avoir fait l'objet d'emplois divers qu'en analyse biologique de la part de PREGL [21], PARNASS et WAGNER [22], YVANOVITCH [23].

BACH [24] a perfectionné cette méthode en vue de son application à l'étude des milieux de culture. Voici le mode opératoire adopté par lui : on alcalinise 5 cm^3 du liquide à étudier (au moyen de carbonate de lithine ou de borate de soude), et on le porte à la température de 70° ; on relie l'appareil à distiller à une trompe à eau afin de réaliser un vide de 67-68 cm. de mercure ; la durée de la distillation est de dix minutes ; l'alcali entraîné est reçu dans 5 cm^3 d'acide chlorhydrique $n/35$, dont on dose l'excès par acidimétrie.

L'auteur arrive ainsi à apprécier avec précision des

quantités d'ammoniac variant de 0,5 mgr. à 8 mgr.

Nous avons, de notre côté, effectué des essais visant à l'application de la méthode d'entraînement à l'analyse des eaux, mais sans recours à l'emploi du vide.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE TRÈS FAIBLES QUANTITÉS D'AMMONIAC

Mais auparavant nous avons cherché à déterminer quelle était la plus petite quantité d'ammoniac susceptible d'être dosée avec précision par alcalimétrie, dans le but de contrôler, par cette voie, les résultats de nos essais de distillation.

Le choix de l'indicateur est important ; le rouge de méthyle ainsi que l'alizarine-sulfonate de sodium se montrent les meilleurs.

Nous avons utilisé le rouge de méthyle à raison de trois gouttes d'une solution alcoolique à 0,01 % pour 50 cm³ de solution ammoniacale, puis celle-ci a été titrée au moyen d'acide chlorhydrique $n/50$ ou $n/100$.

Les résultats obtenus en employant des solutions aqueuses, contenant les quantités d'ammoniac suivantes, comportaient les erreurs indiquées ci-dessous :

10 mgr.	1 % d'erreur par défaut.
5 —	— —
1 —	2 % —
0,5 —	— —

Au-dessous de cette dernière concentration l'erreur était trop forte pour permettre un dosage précis, le virage n'étant plus assez net. Il faut signaler, en outre, que le virage du jaune au rose est plus facile à saisir que le virage inverse, produit quand on pratique le titrage en retour.

Nous avons utilisé l'alizarine-sulfonate de sodium sui-

vant les indications de MESTREZAT [25] (1). Cet indicateur qui vire du jaune au rose par addition d'alcali rend, au contraire, le titrage en retour de l'ammoniac plus aisé que le titrage direct. Son emploi a été fait dans les mêmes conditions que celui du rouge de méthyle (l'excès d'acide chlorhydrique en excès ayant été déterminé au moyen de soude $n/100$) et a donné les mêmes résultats que ceux indiqués plus haut.

Nous avons aussi expérimenté l'indicateur préconisé par KUHNEL-HAGEN [26] pour le même cas ; mais cet indicateur (solution alcoolique de rouge de méthyle et de bleu de bromothymol) donne un virage plus difficile à saisir.

Il est donc possible d'apprécier volumétriquement des quantités d'ammoniac allant jusqu'au demi-milligramme ; pour les concentrations inférieures, les résultats sont moins satisfaisants.

APPLICATION DE L'ENTRAÎNEMENT PAR LA VAPEUR D'EAU À LA DISTILLATION DE L'AMMONIAC

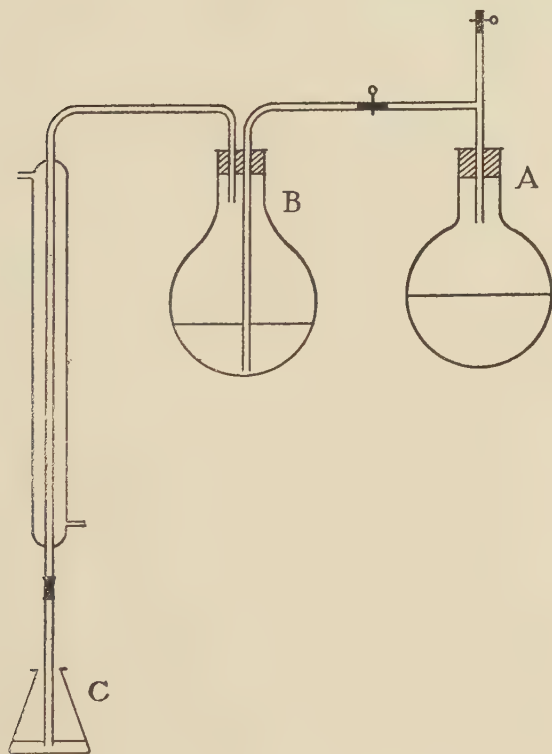
Nous avons effectué de nombreuses distillations d'ammoniac par entraînement à la vapeur d'eau au moyen de l'appareil figuré ci-contre).

La vapeur d'eau provenant du ballon générateur A arrive dans la solution ammoniacale contenue dans le ballon B ; l'ammoniac déplacé est recueilli en C.

Nous avons utilisé comme alcali la magnésie très récemment calcinée ; cette base, comme l'a vérifié LABAT sur

(1) MESTREZAT : « Additionner une solution aqueuse au $1/100$ de cet indicateur d'acide sulfurique $n/10$ jusqu'à ce que trois gouttes ajoutées à 100 cm^3 d'eau distillée donnent une coloration jaune ».

des solutions de peptone, n'hydrolyse pas les matières albuminoïdes dans les conditions de l'expérience. Nous avons étudié l'influence du volume du liquide soumis à la distillation sur la vitesse de l'entraînement de l'ammoniac. Le mode opératoire suivi a été celui-ci : nous avons ajouté 5 gr. de magnésie à la solution ammoniacale contenue en



B, et, après avoir aussitôt fermé ce ballon, nous avons porté lentement à l'ébullition la solution ammoniacale ; ensuite, aussitôt l'ébullition obtenue, en maintenant en B un chauffage réduit, nous avons fait arriver le courant de vapeur d'eau provenant de A ; l'alcali déplacé a été reçu dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique $n/10$ dont l'excès a été titré

en retour en présence d'alizarine-sulfonate de sodium au moyen de soude $n/100$.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Volume du liquide soumis à la distillation	Temps nécessaire pour porter le liquide à l'ébullition	Durée de l'entraînement	Ammoniac mis en expérience (sous forme de Cl NH_4)	Ammoniac trouvé
500 cm^3	20 minutes env.	20 minutes	5 mgr.	3,28 mgr. 3,40 — 3,65 — 3,85 — 3,80 — 4,52 — 4,43 — 0,96 mgr. 0,97 —
—	—	30 —	—	—
—	—	45 —	—	—
—	—	60 —	—	—
100 cm^3	6 minutes env.	10 minutes	1 mgr.	0,97 — 0,97 — 0,95 — 1,01 — 1,96 — 1,94 — 1,95 — 1,93 — 4,94 — 4,91 — 4,95 — 0,98 mgr. 1,02 —
—	—	—	2 mgr.	—
—	—	—	5 mgr.	—
50 cm^3	5 minutes env.	10 minutes	1 mgr.	0,95 — 0,98 — 0,98 — 1,93 — 1,97 — 2,02 — 2,00 — 1,97 — 5,02 mgr. 4,94 — 4,84 — 4,93 —
—	—	—	2 mgr.	—
—	—	—	5 mgr.	—

On voit, d'après ces quelques résultats, que l'entraînement de l'ammoniac par la vapeur d'eau peut être complet et rapide si l'on prend soin de faire arriver le courant de

vapeur d'eau dans un faible volume de liquide. Pour des volumes importants, tels que 500 cm³, l'entraînement est beaucoup plus lent et ne donne des résultats presque satisfaisants que pour une durée au moins égale à celle de la distillation d'ammoniac dans le procédé ordinaire.

Cette méthode, pratiquée sur des volumes d'eau de 100 ou 50 cm³, peut-elle être appliquée à l'analyse des eaux ? La teneur en ammoniac d'une eau dont on veut contrôler la potabilité dépasse rarement 1 mgr. par litre et, le plus souvent, ne correspond qu'à une fraction de milligramme. On ne pourrait donc pas appliquer cette méthode directement à un volume d'eau de 100 ou 50 cm³, la quantité d'ammoniac à déceler, susceptible de s'y trouver, étant alors trop faible. Il serait alors indispensable de concentrer 500 cm³ d'eau, par exemple, à 100 cm³, après acidification préalable ; or, nous l'avons constaté, une telle concentration exige une heure environ, inconvénient qui enlève tout intérêt pratique à cette méthode (1).

DISTILLATION DE L'AMMONIAC PAR LES PROCÉDÉS ORDINAIRES

Nous sommes revenus ensuite au procédé classique de distillation de l'ammoniac, en cherchant à déterminer les meilleures conditions expérimentales.

Les principaux facteurs à envisager sont les mêmes que pour les méthodes précédentes, c'est-à-dire : l'appareil, l'alcali fixe à employer, le volume d'eau soumis à la distillation et la durée de cette dernière.

(1) Nous avons pratiqué des dosages sur le résidu de ces concentrations, résidus renfermant des quantités variées d'ammoniac ; ces dosages nous ont donné des résultats comparables à ceux indiqués plus haut.

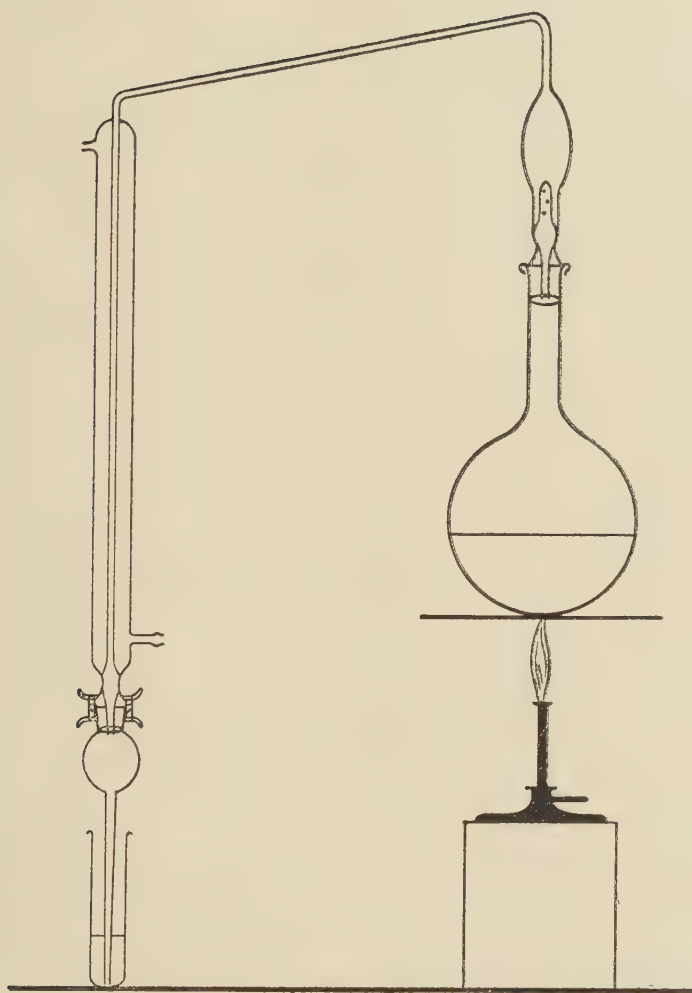
Choix de l'appareil. — Laissant de côté les appareils de SCHLOESING et d'AUBIN, nous avons employé l'appareil de FRANÇOIS [27] ; ce dernier appareil, dans sa forme première, présentait l'inconvénient de posséder des bouchons et joints en caoutchouc, substance susceptible de fixer facilement, puis, éventuellement, de restituer une petite quantité d'ammoniac ; quand on y distille, en effet, de l'eau rigoureusement exempte d'ammoniac, on obtient un distillat qui, additionné de réactif de Nessler, fournit une coloration jaune correspondant à une quantité d'ammoniac d'environ 0,005 mgr. Cet inconvénient est faible quand il s'agit de quantités d'ammoniac de l'ordre du milligramme, mais ne l'est plus pour des traces de cet alcali.

TREADWELL [28], pour y remédier, emploie comme appareil distillatoire une cornue tubulée en relation avec un réfrigérant, mais sans qu'elle y soit fixée au moyen de caoutchouc.

KUHNEL-HAGEN [26], après FRESenius, relève également qu'un appareil muni de raccords en caoutchouc donne un distillat fournissant une réaction de Nessler toujours positive, même après distillation d'eau exempte d'ammoniac ; aussi décrit-il un appareil entièrement en verre où les différentes pièces sont reliées entre elles par rodage.

L'appareil que nous avons utilisé s'inspire de celui de FRANÇOIS ; il est en Pyrex et comprend trois pièces reliées entre elles par rodage :

- un ballon d'un litre ;
- un tube de Delattre soudé à un long réfrigérant vertical ;
- un tube à boule qui plonge dans le récipient destiné à recevoir le distillat.



Au moyen de cet appareil, une distillation à blanc donne un distillat absolument exempt d'ammoniac. Nous l'avons employé dans de nombreuses expériences, faites en vue de savoir quelle pouvait être l'influence du volume du liquide mis en jeu sur la vitesse de distillation. L'alcali utilisé a été la magnésie. Le distillat a été reçu dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique $n/10$, l'excès d'acide a été dosé par la soude

$n/100$ en présence d'alizarine-sulfonate de sodium.
Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

Volume du liquide soumis à la distillation	Temps nécessaire pour porter le liquide à l'ébullition	Durée de la distillation	Ammoniac mis en expérience (sous forme de Cl NH_4)	Ammoniac trouvé
500 cm^3	30 minutes env.	10 minutes	5 mgr.	3,05 mgr.
—	—	30 —	—	3,65 —
—	—	—	—	3,80 —
—	—	45 —	—	4,10 —
—	—	—	—	4,01 —
—	—	—	—	4,92 —
—	—	50 —	—	5,02 —
—	—	—	—	4,93 —
—	—	—	—	4,96 —
—	—	60 —	2 mgr.	2,01 —
—	—	—	—	1,98 —
—	—	—	—	0,98 —
—	—	50 —	1 mgr.	0,99 —
—	—	—	—	0,97 —
—	—	—	—	1,97 —
100 cm^3	6 minutes env.	10 minutes	2 mgr.	1,93 —
—	—	—	—	1,99 —
—	—	—	—	1,98 —
—	—	—	—	0,97 —
—	—	—	1 mgr.	0,99 —
—	—	—	—	0,96 —

Nous avons effectué également des distillations dans les mêmes conditions, soit sur 500 cm^3 , soit sur 100 cm^3 de solution ammoniacale, mais contenant des doses d'ammoniac beaucoup plus faibles (0,20 mgr., 0,10, 0,05, 0,01), nous avons retrouvé chaque fois dans le distillat la totalité de l'ammoniac qui était contenu dans la solution soumise à la distillation, et cela en utilisant différentes réactions colorées. Il suit de là, qu'en distillant lentement (en une heure environ) et régulièrement une solution faible d'ammoniac il est possible d'entraîner la totalité de cet alcali dans un distillat de volume réduit.

La distillation pratiquée sur un volume de liquide réduit

est beaucoup plus rapide, mais nous faisons, quant à son application, les mêmes réserves que plus haut.

Nous avons constaté, en outre, qu'en recevant l'ammoniac déplacé dans de l'eau distillée (au lieu d'eau acidifiée) puis en effectuant le titrage direct au rouge de méthyle, il n'y avait aucune perte d'alcali, à condition toutefois de conduire lentement la distillation. En recueillant l'ammoniac de cette façon, il est alors possible de pratiquer sur le distillat certaines réactions liées à la richesse du liquide en ions OH.

Ces différentes remarques étant faites, on peut envisager comme satisfaisant le mode opératoire suivant : ajouter 5 gr. de magnésie (récemment calcinée) à 500 cm³ d'eau à analyser ; monter aussitôt l'appareil, le tube à boule plongeant dans 5 cm³ d'eau bidistillée, chauffer lentement, de façon à arriver à l'ébullition en une demi-heure environ. Distiller alors pendant une heure et recueillir deux portions successives de 50 cm³ de distillat. Effectuer la recherche et le dosage de l'ammoniac sur ces deux tubes, additionner les deux résultats, puis multiplier par deux pour rapporter au litre. On peut vérifier qu'il ne reste plus aucune trace d'ammoniac dans l'appareil en recueillant une troisième portion de 50 cm³ sur laquelle on effectuera la recherche. En outre, avant chaque distillation, il est bon de faire un essai à blanc de l'appareil.

CHAPITRE III

RÉACTION DE NESSLER

HISTORIQUE

Les travaux de NESSLER sur *le comportement de l'iodure mercurique avec l'ammoniaque* qui aboutirent à la découverte d'une nouvelle réaction de l'ammoniac ont pour point de départ le travail de deux chimistes français, CAILLOT et CORRIOL [29] qui, en 1823, firent connaître le résultat de leurs recherches sur l'action de l'iodure mercurique sur l'ammoniac ; cette action se traduisant par la formation d'un précipité rouge brun qu'ils ne purent caractériser.

BÖTTGER (1) avait également remarqué, en faisant réagir l'un sur l'autre les mêmes produits, un effet comparable.

RAMMELBERGER (2), le premier, put étudier le composé brun formé au cours de cette réaction et le considéra comme un dérivé amidé de formule $\text{Hg I}, 2 \text{ Hg O}, \text{Hg NH}^2$. Il étudia aussi l'action de l'ammoniac sur une solution d'iodure mercurique et d'iodure de potassium, ce qui le conduisit à un composé de formule $\text{NH}^3 2 \text{ Hg I}$.

J. NESSLER [30], s'inspirant des travaux précédents, étudia alors l'action de l'ammoniac en solution sur une solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium

(1) et (2) cités par NESSLER dans sa thèse inaugurale.

en présence d'alcali fixe. Il exposa le résultat de ses travaux dans sa thèse inaugurale soutenue à Fribourg en Brisgau, en 1856 (1).

Son étude a porté sur les points suivants :

- 1^o l'action d'une solution concentrée d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium sur l'ammoniaque fournit un produit cristallisé jaune auquel l'analyse doit faire attribuer la formule $\text{NH}^3, 2 \text{Hg I}$;
- 2^o l'action de l'iodure mercurique sur l'ammoniaque concentrée est suivie de la formation de cristaux de formule HgI NH^3 ;
- 3^o l'action de l'iodure mercurique sur l'ammoniaque diluée fournit un composé brun qui répond à la formule $\text{NHg}^4\text{I}, 2\text{H}^2\text{O}$;
- 4^o il s'attacha enfin à l'étude de l'action d'une solution d'iodure de potassium et d'iodure mercurique de concentration déterminée sur l'ammoniaque en présence de potasse ou de soude libre. Il obtint dans ces conditions un précipité brun surmonté d'un liquide qui devient peu à peu incolore ; après avoir recueilli, séché et analysé ce précipité, il le représenta par la formule $\text{NHg}^2\text{I}, \text{H}^2\text{O}$. Il fit remarquer, le premier, que la solution d'iodure double de potassium et de mercure, en présence d'un alcali fixe, était un réactif sensible de l'ammoniac.

La présence d'un alcali fixe est, en effet, indispensable car la solution d'iodure mercurique et d'iodure de potassium seule ne donne qu'un précipité cristallin avec l'ammoniaque ; encore faut-il que celle-ci soit très concentrée ; si on ajoute, au contraire, de la potasse libre à la solution mercurique, il se produit un précipité brun, même en pré-

(1) Nous avons pu prendre connaissance de cette thèse, reproduite *in extenso* dans la *Chemical Gazette*, XIV, p. 445, 1856.

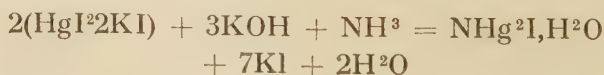
sence de traces d'ammoniac ou d'un sel ammoniacal quelconque ; il faut remarquer que, si l'on opère avec une quantité de sel ammoniacal supérieure à celle que peut décomposer la potasse, le précipité formé se redissout, mais se reforme après addition d'une nouvelle quantité de potasse.

D'autre part, l'addition ultérieure d'iodure de potassium dissout le précipité brun d'autant plus facilement qu'il y a dans la solution moins de potasse libre, mais en présence d'un excès de cette dernière, l'iodure de potassium n'enlève plus rien au précipité.

Tenant compte de ces différentes observations, NESSLER préparait son nouveau réactif de l'ammoniac en utilisant la quantité d'iodure de potassium juste nécessaire à la dissolution de l'iodure mercurique et en ajoutant une quantité importante d'alcali fixe libre, devant entraîner, suivant l'auteur, la précipitation totale de l'ammoniac.

Il dissolvait 20 gr. d'iodure de potassium dans 50 cm³ d'eau et ajoutait l'iodure mercurique jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus (la quantité d'iodure mercurique ajoutée était de 32 gr. 38 ; la portion restant insoluble pesait 0 gr. 17 ; les 20 gr. d'iodure de potassium tiennent donc en solution 32 gr. 21 d'iodure mercurique, alors que le complexe $\text{HgI}_2\cdot 2\text{KI}$ demande 27 gr. 3 d'iodure mercurique pour 20 gr. d'iodure de potassium). La solution était ensuite diluée à 200 cm³ ; puis, en mélangeant 20 cm³ de cette solution avec 30 cm³ de potasse concentrée, il constituait le réactif de l'ammoniac.

La sensibilité de ce réactif est telle, d'après l'auteur, qu'il permet de déceler jusqu'à 0,0005 mgr. d'ammoniac. Il en fit la première application à la recherche de cet alcali dans les eaux de pluie, et il montra que la grande sensibilité de la réaction :



correspond au fait que 17 gr. d'ammoniac produisent un précipité pesant 559 gr.

MULTIPLICITÉ DES FORMULES DU RÉACTIF DE NESSLER

La sensibilité et la spécificité de ce réactif le firent aussitôt adopter comme moyen de recherche de traces d'ammoniac ou de sels ammoniacaux. Sa valeur et son utilisation de plus en plus répandue suscitèrent, comme nous le verrons, de très nombreux travaux ayant pour objet une connaissance de plus en plus approfondie du mécanisme de la réaction.

Nombreux furent les auteurs qui cherchèrent à l'améliorer en modifiant, les uns, les proportions des constituants, les autres la composition même du réactif original. Toutes ces recherches peuvent se résumer en deux techniques différentes de préparation de l'iodomercurate de potassium en solution alcaline.

La première est celle qui a été préconisée par NESSLER et qui consiste à dissoudre de l'iodure mercurique dans une solution d'iodure de potassium, puis à y mélanger de la potasse ou de la soude ; ce dernier mélange s'effectue, soit au moment de l'emploi, soit une fois pour toutes, mais alors le réactif ne peut être utilisé qu'après filtration.

L'autre technique consiste à préparer l'iodomercurate de potassium par double décomposition entre une solution d'iodure de potassium et une solution de chlorure mercurique ; on alcalinise ensuite la solution comme plus haut.

Ces procédés engendrent tous deux de l'iodomercurate de potassium, mais le réactif obtenu suivant le dernier mode contient en plus du chlorure de potassium dont la présence, nous allons le voir, a été critiquée par plusieurs auteurs. NESSLER n'ayant indiqué que le premier mode

de préparation, il nous semble normal de réserver l'appellation de *réactif de Nessler* à un réactif préparé par addition d'iodure mercurique à une solution d'iodure de potassium ; le réactif préparé par double décomposition serait alors appelé *solution alcaline d'iodomercurate de potassium*.

NESSLER n'entrevoyait comme principale application de son réactif que la détermination qualitative de l'ammoniac dans les eaux de pluie. Il semble bien que ce soit W. MILLER [31] qui, le premier, en 1865, montra qu'on pouvait employer la réaction de Nessler pour doser l'ammoniac dans les eaux. Il se servait d'un réactif obtenu par double décomposition, d'après les données de HADOW.

ILOSVAY [32], dans une note parue en 1894, donna un procédé de préparation au moyen d'iodure mercurique et fit remarquer que l'absence de chlorure de potassium rendait le réactif plus sensible que celui préparé selon la technique de Hadow.

WINKLER [33] insistait, lui aussi, sur la diminution de sensibilité du réactif provoquée par la présence de chlorure de potassium ; il préconisait l'emploi d'un réactif préparé au moyen d'iodure mercurique et pratiquait la réaction de Nessler en présence de sel de Seignette, lequel devait écarter toute réaction parasite.

Avant de passer à l'étude proprement dite de la réaction de Nessler, nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de résumer dans un tableau d'ensemble les principaux types de préparation du réactif ; leur comparaison sera plus facile et leur diversité paraîtra plus évidente. Nous les avons groupés en 2 tableaux, l'un contenant les réactifs préparés au moyen de l'iodure mercurique, l'autre les réactifs préparés au moyen de chlorure mercurique.

Auteurs	Date	HgCl ²	KI	Soude	Potasse	Eau
Hadow	?	25 gr.	50 gr.	—	150 gr.	q.s. p. 1000 cm ³
Chapman	1867	q. s.	50	—	150	id.
Frény (34)	1884	q. s.	50-60	—	poids double	id.
Silva (35)	1894	16	36	120 gr.	ou 160 gr.	id.
Fresenius	1897	13	25	120 gr.	ou 160 gr.	id.
Ohlmüller	1898	q. s.	50	—	150	id.
Causse	1903	q. s.	62,5	—	150 gr.	id.
Baucher	1904	q. s.	35	—	160 gr.	id.
Pharmacopée suisse (36)	1906	q. s.	50	—	150 gr.	id.
Denigès	1907	13,55	30	lessive 300 cm ³	—	id.
Pharm. brit	1914	q. s.	35	120 gr.	—	id.
Pharm. E. U.	1916	q. s.	50	—	150 gr.	id.
Villavechia (37)	1920	20-25	50	—	150 gr.	id.
Kling (38)	1922	q. s.	50	less. 45° B ^é 300 cm ³	—	100 cm ³
Richmond (39)	1925	15	35	105 gr.	—	q.s. p. 1000
Treadwell	1932	6	12,4	20	—	180 cm ³

RÉACTIFS PRÉPARÉS AU MOYEN DE L'IODURE MERCURIQUE.

Auteurs	Date	HgI ²	KI	Soude	Potasse	Eau
Nessler	1856	64,42 gr.	40 gr.	—	lessive 600 cm ³	q.s. p. 1000 cm ³
Bolley	1877	q. s.	32	lessive 600 cm ³	—	id.
Ilosvay	1893	30	40	—	lessive 20 % 600 cm ³	400 cm ³
Winkler	1899	100	50	200 gr.	—	q. s. p. 1000
Codex français (40)	1908	60	40	100	—	id.
Schneider (41)	1909	3,2	2	—	13 gr. 4	51 gr.
O. V. Friedrichs	1911	35	20	—	sol. 5n 600 cm ³	q. s. p. 1000
Beythiens (42)	1914	5	2,5	lessive 33 % 30 gr.	—	25 cm ³
Frerichs-Mannheim (43)	1914	35	25	—	lessive 15 % 100 gr.	30 gr.
Gülick (44)	?	30	20	80 gr.	—	q. s. p. 1000
Folin-Denis	1916	30	22,5	20	—	1000 cm ³
Grigaut-Guérin (45)	1919	30	22,5	30	—	1000
O. V. Friedrichs	1921	35	20	—	sol. 5n 600 cm ³	q. s. p. 1000
Grimbert (46)	1922	15	12	less. 36° B ^é 180 cm ³	—	1000
Koch-Meekin (47)	1924	122,5 Hg 30 gr.	30	97,5	—	q. s. p. 1000
Vaterling (48)	1928	35	25	—	less. 15 % 100 gr.	30
Jadin (49)	1930	60	40	50 gr.	—	q. s. p. 1000
François	1931	25	18,25	—	en plaques 75 gr.	q. s. p. 1000
Urbach	1932	10	5	20 gr.	—	100 cm ³

Ces tableaux montrent que les proportions des constituants varient dans d'assez larges limites ; en effet, la quantité de chlorure mercurique varie de 13 à 25 gr. par litre de réactif et la quantité d'iodure mercurique de 15 à 100 gr. Quant à l'iodure de potassium, on en utilise la plus petite quantité nécessaire à la dissolution de l'iodure mercurique, un grand excès d'iodure de potassium nuisant, en effet, à l'efficacité du réactif (nous avons signalé que le complexe brun formé est soluble dans un excès d'iodure de potassium).

LOS VAY affirmait que le réactif était plus sensible si, pour sa préparation, on remplaçait l'iodure de potassium par l'iodure de sodium.

La soude et la potasse sont aussi employées l'une que l'autre ; aucun auteur, cependant, ne donne d'explications sur la raison qui a motivé son choix particulier. En tout cas, quel que soit l'alcali utilisé, il en entre des quantités importantes dans la formule du réactif, NESSLER [50] ayant remarqué, en 1868, que pour obtenir une précipitation totale de l'ammoniac, il fallait opérer en milieu très fortement alcalin. Plus tard FLECK [51] confirma cette observation : le réactif est d'autant plus sensible qu'il est plus alcalin, jusqu'à une certaine limite cependant, un excès d'alcali pouvant finalement devenir nuisible. C'est ce que constatèrent plus tard FOLIN et DENIS [52] qui considérèrent que l'emploi d'un réactif de Nessler à teneur élevée en alcali entraîne, au moment du mélange avec le liquide étudié, l'apparition de « zones locales d'alcalinité excessive » qui déterminent, selon la teneur plus ou moins forte en ammoniac, la formation d'un précipité non homogène ; aussi préconisèrent-ils un réactif ne renfermant que 2 % de soude, mais ils étaient obligés d'en ajouter à la liqueur ammoniacale pour accroître la teneur trop faible du réactif.

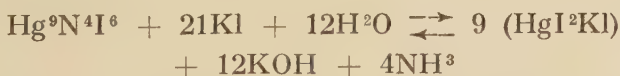
Il y a un autre inconvénient à diluer d'abord au cin-

quième le réactif, comme le préconisèrent FOLIN et FARMER [53] en vue de diminuer son alcalinité ; en effet, le réactif dilué se décompose et devient très vite inutilisable, il faut donc l'employer immédiatement après sa dilution.

ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION

FRANÇOIS [54] et BUISSON [55] se sont occupés de l'étude détaillée du mécanisme de la réaction de Nessler. Le second de ces auteurs, se plaçant dans les conditions ordinaires de l'analyse des eaux, détermina la production du précipité brun ; il l'isola par filtration sur bougie Chamberland (les filtres de papier étant insuffisants) puis, après dessiccation dans le vide sulfurique, il le débarrassa de toute trace d'iodure mercurique par lavage à l'éther ; l'iode et le mercure y furent ensuite dosés par voie sèche en présence de chaux sodée, suivant la technique de François. Il détermina les proportions de l'azote en l'extrayant du précipité sous forme d'ammoniac par chauffage en présence d'une solution d'iodure de potassium.

Les teneurs en Hg, I et N correspondent à la formule $\text{Hg}^9\text{N}^4\text{I}^6$; l'action de l'iodure de potassium sur le complexe peut alors se traduire ainsi :

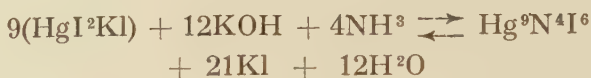


La formule $\text{Hg}^9\text{N}^4\text{I}^6$ fut d'ailleurs confirmée par FRANÇOIS, ce qui semble indiquer qu'il s'agit ici d'un corps bien défini.

La formule proposée par FRANÇOIS et BUISSON diffère de celle de NESSLER ; ce dernier, qui avait opéré sur des solutions ammoniacales assez concentrées, proposait la formule $\text{NHg}^2\text{I}, \text{H}^2\text{O}$.

Le complexe $\text{Hg}^9\text{N}^4\text{I}^6$ se forme de façon réversible du

fait de sa solubilité dans l'iodure de potassium qui, s'il est en excès, transforme l'azote de ce complexe en ammoniac :



Une partie de l'ammoniac échappe donc à la réaction, ce que BUISSON a vérifié en filtrant sur bougie la liqueur au sein de laquelle s'est produit le précipité et en recherchant et dosant l'ammoniac dans le filtrat ; il a distillé ce dernier fortement alcalinisé au préalable, en présence d'un excès d'iodure de potassium et, au moyen du réactif de Nessler, a pu caractériser l'ammoniac passé à la distillation ; il l'a dosé également en le recevant dans un excès d'acide chlorhydrique dilué et en pesant le chlorure d'ammonium formé. Il a démontré ainsi que 21 % de l'ammoniac échappait à la réaction ; un état d'équilibre si peu favorable aurait pu faire croire à l'impossibilité d'utiliser cette réaction en vue de dosages ; la chose est cependant réalisable puisqu'on opère comparativement d'une part sur le liquide étudié et d'autre part sur une solution titrée d'ammoniac.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES LES PLUS FAVORABLES A LA RÉUSSITE DU DOSAGE

L'eau à analyser doit être débarrassée de ses impuretés par défécation, ou bien l'ammoniac à doser doit être libéré par distillation.

Il faut, de plus, faire en sorte que tous les liquides sur lesquels on veut effectuer la réaction de Nessler, soient à la même température, car la coloration produite en dépend. En effet, dès 1868, NESSLER [56] avait observé que des liquides additionnés de son réactif et prenant la même

teinte, ne renferment la même quantité d'ammoniac qu'autant qu'ils sont à la même température.

HAZEN et CLARK [57] confirmèrent cette observation en vérifiant que dans la réaction de Nessler la coloration est d'autant plus intense que la température est plus élevée ; l'essai colorimétrique ne doit donc être pratiqué que plusieurs heures après la distillation, lorsque les liquides ont tous pris la même température. Nous avons constaté, en effet, qu'un tube de Nessler renfermant 50 cm³ d'eau distillée et 0,05 mgr. d'ammoniac par exemple, additionné de 2 cm³ de réactif de Nessler, puis plongé dans un bain-marie, prend rapidement à chaud une coloration plus intense qu'un tube semblable abandonné à la température du laboratoire. Il en est de même, et de façon plus marquée, pour des solutions de plus forte teneur en ammoniac.

D'autre part, si l'on juge que le distillat contient un taux trop élevé d'ammoniac, on peut le diluer mais la dilution doit être faite avant l'addition du réactif. En effet, nous avons constaté, comme l'avait fait ILOSVAY, que 50 cm³ de solution ammoniacale additionnés de réactif de Nessler, puis dilués au demi, donnent une coloration plus faible que celle fournie par l'addition de réactif de Nessler à la même solution ammoniacale mais diluée au demi avant l'addition du réactif.

SENSIBILITÉ DU RÉACTIF. SA CONSERVATION

Quelle est la sensibilité du réactif de Nessler ? Celle-ci se modifie-t-elle sous l'effet du vieillissement ?

Ce sont des questions auxquelles nous avons cherché à donner une réponse en comparant la sensibilité et la conservation de plusieurs réactifs préparés de façons différentes. Les formules essayées ont été les suivantes :

1^o Formule primitive de Nessler. — Au sujet de cette formule, il y a incertitude sur la quantité d'alcali à ajouter à la solution d'iodomercurate de potassium (« addition d'une solution concentrée de potasse », dit l'auteur sans en indiquer la concentration). Nous avons, en utilisant deux solutions de potasse, l'une de densité égale à 36° B^é, l'autre 2,5 n, préparé deux réactifs de Nessler originaux différents, en suivant les données déjà indiquées.

2^o Formule de Fresenius.

3^o Formule de O. Friedrichs [58].

Ce réactif est celui qui a donné les meilleurs résultats à cet auteur, après une étude comparative de nombreuses formules (extraites de pharmacopées étrangères).

Nous avons aussi préparé un réactif au moyen de cette formule, mais en alcalinisant la solution d'iodomercurate de potassium seulement pour l'emploi.

4^o Formule de François [59].

Nous avons utilisé deux réactifs ayant cette formule pour base : l'un alcalinisé à l'avance, l'autre préparé en ajoutant la solution de potasse à un volume égal de la solution d'iodomercurate de potassium, au moment de l'emploi.

Nous avons comparé la sensibilité de ces réactifs en ajoutant 2 cm³ de réactif (dose la plus favorable), à 50 cm³ de diverses solutions de concentration en ammoniac croissante (1).

Ce sont les réactifs de Friedrichs et de François qui se sont montrés les meilleurs quant à la sensibilité et la conservation ; et, parmi ceux-ci, c'est le réactif de Fran-

(1) Pour les expériences que nous avons effectuées, nous nous sommes servi d'une solution de ClNH⁴ recristallisé à 3 gr. 147 %₁₀₀ (1 cm³ = 1 mgr. de NH³) à des dilutions variées.

Tous ces réactifs et toutes les dilutions ont été faits avec de l'eau bidistillée exempte d'ammoniac.

çois, alcalinisé à l'avance, qui s'est imposé comme le plus sensible. Ce dernier décèle jusqu'à 0,005 mgr. d'ammoniac si l'on fait l'observation après dix minutes d'attente, et 0,001 mgr. après quinze minutes.

Le réactif alcalinisé à l'avance a l'avantage d'être limpide pour l'emploi, tandis que l'autre réactif se trouble précisément au moment de son alcalinisation. Cette production d'un précipité brun, d'ailleurs continue, ne semble pas altérer la sensibilité du réactif ; un réactif vieux de douze mois présente la même sensibilité que lors de sa préparation ; il n'y a qu'à le filtrer avant l'emploi.

TECHNIQUE DU DOSAGE

Le dosage est effectué en ajoutant 2 cm³ de réactif aux 50 cm³ de distillat, ainsi qu'aux différents tubes d'une gamme étalonnée contenant chacun 50 cm³ d'une solution de titre croissant en chlorure d'ammonium, puis on recherche l'égalité de teinte.

Plusieurs chimistes, dans le but d'avoir toujours à leur disposition une gamme étalonnée préparée d'avance et stable, ont cherché à obtenir, au moyen de sels métalliques colorés, des solutions possédant la même couleur que des solutions ammoniacales nesslérisées.

VANDEVELDE [60] a proposé pour la préparation de cette gamme une solution à base de chlorure de platine et de nitrate de cobalt.

ROSE et COLEMAN [61] ont utilisé une solution à 5 % de chlorure de platine additionnée de la moitié de son volume d'une solution chlorhydrique de chlorure de cobalt à 1 gr. 20 ‰.

Dans le Formulaire des Hôpitaux militaires [62] il est conseillé une gamme préparée en mélangeant suivant certaines proportions une solution de chlorure de platine

et une solution chlorhydrique de chlorure de cobalt.

Kujûrô FUJIWARA [63] a proposé une solution d'oxypicrate de cobalt préparée en ajoutant une solution de picrate d'ammonium à une solution chlorhydrique de chlorure de cobalt.

R. DANET [64] utilise dans le même but une solution mère de chromate neutre de potassium et de nitrate de cobalt plus ou moins diluée.

Parmi ces solutions nous n'avons expérimenté que la solution de Danet qui est assez stable mais dont la teinte s'affaiblit légèrement à la longue ; elle ne peut donc être utilisée pour des dosages précis.

L'appréciation des résultats de la réaction de Nessler est grandement facilitée par l'emploi d'appareils particuliers de mesure ; on peut employer :

Soit le photomètre de Pulfrich, comme le fait C. URBACH [65].

Soit la cellule photoélectrique [66], très sensible et très précise, qui de ce fait supprime, en particulier, le coefficient personnel d'erreur ; on ne peut, dans ce cas, opérer que sur un liquide absolument limpide et débarrassé d'impuretés gênantes.

Signalons enfin deux méthodes de dosage de l'ammoniac recourant à la réaction de Nessler, sans faire une évaluation par colorimétrie :

C'est ainsi que FLECK [67] a proposé un procédé basé sur la formation d'un précipité par action de l'ammoniac sur l'iodure mercuro-potassique, puis sur le dosage volumétrique du mercure dans le précipité.

AUGER [68] a, d'autre part, indiqué pour le dosage des sels ammoniacaux un procédé titrimétrique qui se fonde sur le principe suivant : la coloration brune donnée par le réactif de Nessler, en présence de traces d'ammoniac provient, comme nous l'avons montré plus haut, d'une réac-

tion réversible ; le complexe mercurique formé, quelle que soit sa composition, n'apparaît que lorsque le système contient à la fois les ions NH^4 et OH ; on doit donc pouvoir se servir de cette réaction, peu sensible à l'ion OH , pour la recherche de l'ammoniac. On ajoute progressivement à la solution du sel ammoniacal une solution de soude normale, la coloration brune (terme de la réaction) ne doit apparaître que lorsque tout l'anion fixé à NH^4 (Cl , SO^4 ou NO^3) a été saturé par l'alcali fixe et dès que ce dernier est en excès, la quantité d'alcali versée étant proportionnelle à la quantité de sel ammoniacal. Le virage est obtenu quand la coloration jaune fugace qui se produit après chaque addition d'alcali, fait place à un trouble persistant brunâtre ; ce virage est très net et se produit à une goutte près de la solution de soude.

Ce procédé de dosage donne, d'après l'auteur, des résultats dans des limites de dilution assez larges, mais, comme le précédent, il convient surtout pour des quantités d'ammoniac plus grandes que celles rencontrées habituellement dans les eaux.

RÉACTION DE BERTHELOT

HISTORIQUE

En 1859, dans le premier numéro du *Répertoire de Chimie appliquée*, paraissait une courte note de M. BERTHELOT [69] : « si l'on mélange », écrit-il, au cours de son travail, « du phénol avec une petite quantité d'ammoniaque, et si l'on ajoute du chlorure de chaux, il se produit une coloration bleue analogue à celle que prend l'aniline dans les mêmes conditions. » Une nouvelle réaction de l'ammoniac était découverte, BERTHELOT étant, à notre connaissance, le premier chimiste ayant fait une communication sur ce sujet.

Un chimiste allemand, R. LEX [70], fit quelques années plus tard une observation analogue : en faisant agir certains réactifs oxydants (hypochlorites, brome, eau de chlore) sur le phénol en présence d'ammoniac, il y avait production d'une coloration bleue virant au rouge par les acides. Cette réaction fut dès lors appelée « réaction de Lex » par divers auteurs étrangers, ignorant certainement l'antériorité de la communication de BERTHELOT.

BEILSTEIN [71], entre autres, parle de cette réaction comme réaction analytique du phénol sous le nom de « réaction de Lex ». Plus tard, SALKOWSKI [72] publie un travail relatif à la « réaction de Lex » dont il se servait pour caractériser des traces de phénol. PHIPSON [73], abandonnant à l'air une solution alcoolique ammoniacale de phénol, remarquait qu'il se formait un liquide de couleur

bleue, d'où il put extraire une matière colorante amorphe, bleu foncé, qu'il appela phénolcyanine.

COTTON [74] indique de son côté avoir obtenu une coloration bleue dans les mêmes conditions que BERTHELOT, dont il semblait ignorer le travail. Après lui, WURSTER [75] montra que l'eau oxygénée peut être substituée à l'hypochlorite et que la réaction est accélérée par la présence d'une trace de sel d'hydroxylamine.

Plus tard, en 1911, les chimistes italiens TARUGI et LEUCI [76] reconnaissaient que tous les composés (ou presque) contenant les restes $\text{NH} =$ ou $-\text{NH}^2$ donnent la même réaction quand on les traite par le phénol et un hypochlorite. Ils proposèrent les premiers d'appliquer cette réaction à la recherche de l'ammoniac ou des sels ammoniacaux dans les eaux, sans toutefois proposer de mode opératoire.

C'est THOMAS [77] qui donna le premier une technique à ce sujet : à 5 cm³ de l'eau étudiée il ajoute 1 cm³ de solution de phénol à 4 %, puis 1 cm³ d'extrait d'eau de Javel dilué au 1/10 ; on voit ainsi se développer une coloration bleue, encore sensible avec des traces d'ammoniac ; le dosage s'effectue par comparaison colorimétrique comme dans le procédé de NESSLER.

G. FOXWEL [78] a modifié la technique précédente en faisant intervenir la chaleur : le liquide en expérience est soumis pendant une minute et demie à l'action de l'eau bouillante ; la coloration bleue apparaît alors beaucoup plus rapidement. On pourrait déceler ainsi 0,001 mgr. d'ammoniac.

BERNOUILLI [79], plus récemment, en 1926, précisa quelques détails de la technique : il ajoute à 5 cm³ de l'eau examinée 5 cm³ d'une solution de phénol à 4 %, puis 10 cm³ d'hypochlorite dilué ; il maintient ensuite le tube où se fait l'expérience à 70° environ pendant une minute ;

il opère de même pour les solutions étalons. La méthode permettrait de reconnaître 0,025 mgr. d'ammoniac.

Nous avons éprouvé ces modes opératoires de façon à fixer la sensibilité qu'ils permettent d'atteindre. Quand on suit le procédé de THOMAS ou celui de FOXWEL, on observe que la coloration bleue suit immédiatement l'addition de l'hypochlorite au mélange de phénol et d'ammoniac et va en s'accroissant. L'immersion dans l'eau chaude accélère considérablement la coloration et l'amène rapidement à son maximum d'intensité. Après avoir opéré sur des quantités croissantes d'ammoniac, nous avons constaté que la coloration bleue obtenue peut être considérée comme proportionnelle à la quantité d'ammoniac mise en jeu. La sensibilité est la même pour l'ammoniac soit libre, soit salifié, et voisine de 0,010 mgr. d'ammoniac.

A la température du laboratoire les tubes renfermant de l'ammoniac libre bleuissent plus rapidement que ceux contenant du chlorure d'ammonium. Jusqu'à une teneur égale à 1 mgr., la coloration est la même dans les deux séries de tubes, mais au-dessus de cette limite, on s'aperçoit que la coloration des tubes renfermant l'ammoniac salifié ne s'accroît plus, par suite de l'alcalinité du milieu insuffisante pour mettre la totalité de l'ammoniac en liberté. Quant à la série de tubes contenant de l'ammoniac libre, la coloration du contenu des tubes s'accroît jusqu'à une teneur de 2,5 mgr.; elle reste stable et ne recommence à augmenter qu'après addition de 1 cm³ supplémentaire d'hypochlorite et de quelques gouttes d'une solution de soude à 2 %.

Ces différentes observations prouvent donc qu'il est indispensable d'ajouter une quantité minima d'oxydant et d'alcali fixe pour obtenir une coloration poussée à son maximum d'intensité.

Si l'on remplace l'hypochlorite de sodium par l'hypo-

bromite, on n'obtient qu'une coloration verte peu nette.

L'eau oxygénée ou le perhydrol dilué donnent un résultat nul, même à chaud ; en présence d'une petite quantité d'hydroxylamine, comme l'indique Wurster, l'oxydation se produit avec apparition de la coloration bleue. L'auteur ne donne aucun détail sur le mode opératoire à suivre. Nous indiquerons les circonstances qui permettent d'aboutir à un résultat positif : on agite 5 gr. de phénol avec 40 cm³ d'eau, puis on ajoute 4 cm³ d'ammoniaque 22° B^é au quart et 5 cm³ de lessive de soude, enfin 50 cm³ d'eau oxygénée ; jusque-là il ne se produit rien ; si l'on ajoute une trace de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,05 gr. environ) il se produit une coloration bleue, assez peu stable et virant peu à peu au bleu vert puis au vert. Cette réaction ne semble pas devoir retenir l'attention.

Nos expériences sur la réaction de BERTHELOT ont toutes été conduites de la même manière : à 50 cm³ de la solution ammoniacale, de titre variable, on ajoute 5 cm³ de solution de phénol à 4 %, 5 cm³ d'hypochlorite de sodium (1) dilué au 1/10, puis on maintient ce mélange dans un bain-marie à + 80° pendant deux minutes ; en appréciant la coloration obtenue suivant l'axe du tube nous avons observé les colorations suivantes :

Concentration en NH ₃ , en mgr.	Coloration obtenue
2	bleu intense
1,5	id.
1	bleu
0,75	id.
0,50	bleu clair
0,25	id.
0,10	bleu vert
0,075	gris vert
0,05	id.
0,025	id.
0,01	saumon
0,005	id.
0	id.

(1) L'hypochlorite de sodium utilisé titrait, non dilué, 28°20.

Le tube ne contenant que 0,025 mgr. d'ammoniac, bien que non coloré en bleu franc, se différencie encore nettement du témoin ne contenant pas d'ammoniac. Il n'en est plus de même au-dessous de cette teneur ; on peut donc considérer que la sensibilité de la réaction est 0,025 mgr. environ.

L'addition des réactifs doit être faite dans l'ordre indiqué ; en opérant en sens inverse on obtient une coloration moins foncée.

Nous avons effectué une seconde série d'essais en employant deux séries de tubes renfermant, les uns du chlorure d'ammonium, les autres de l'ammoniac libre ; la teneur en ammoniac variait de 0,001 mgr. à 5 mgr. Le mode opératoire diffère du précédent par la dose d'hypochlorite employée : à 50 cm³ d'eau à analyser, on ajoute cette fois 5 cm³ d'une solution de phénol à 4 % puis, après avoir agité, 7,5 cm³ d'hypochlorite de sodium dilué au 1/5 ; on mélange et on chauffe au bain-marie comme plus haut ; on refroidit ensuite par immersion dans l'eau froide et on procède à l'examen au colorimètre Dubosq, en comparant à des tubes étalons traités dans les mêmes conditions. Pour les quantités d'ammoniac supérieures à un mgr., la coloration bleue étant trop intense, il a fallu diluer le liquide à 200 cm³ avant l'examen.

Ce mode opératoire permet de déceler 0,01 mgr. d'ammoniac ; il se produit dans ce cas limite une coloration vert pâle.

PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE COLORANTE BLEUE

La coloration bleue dont il est question ci-dessus, est assez stable ; elle résiste à l'ébullition et ne disparaît alors que sous l'influence du noir animal ; elle vire au vert puis au jaune sous l'influence d'excès de réactif oxydant.

Elle vire au rouge par addition d'un acide même faible (acide acétique, acide carbonique) et redevient bleue par alcalinisation.

La solution bleue se décolore en présence de poudre de zinc et de lessive de soude, mais, après nouveau contact à l'air, il y a recoloration.

La solution acide rouge est moins stable et jaunit à l'ébullition ; elle se décolore par simple addition de grenaille d'étain.

En épuisant la solution bleue par l'éther, on obtient une solution étherée rouge ; celle-ci laisse après évaporation un résidu résineux brunâtre, soluble en rouge dans l'alcool, le benzène ou le chloroforme.

Ces différentes propriétés observées pour la matière colorante bleue se rapprochent de celles de l'indophénol.

La coloration bleue en question est, d'après TARUGI et LEUCI, positive pour la plupart des composés possédant un groupement $\text{NH} =$ ou $-\text{NH}^2$, pourvu que l'azote ne fasse pas partie d'une chaîne fermée ou d'un composé contenant le reste $-\text{N} = \text{N} -$.

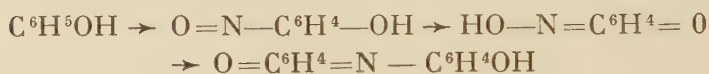
Nous avons constaté de notre côté qu'en remplaçant dans le mode opératoire indiqué plus haut l'ammoniac par un centigr. de glycolle, on obtient une coloration verte et pour un mgr. une coloration vert pâle ; cette coloration verte bleuit par addition de soude. L'urée donne, de même, une coloration verte mais moins prononcée. Le chlorhydrate de méthylamine donne une réaction positive ; la coloration, bleu foncé pour un centigr. de ce corps, est encore perceptible pour 0,1 mgr.

Quand on remplace le phénol par la résorcine ou le thymol, on n'obtient que des résultats négatifs.

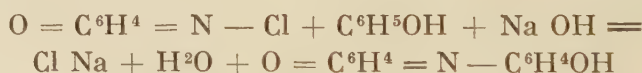
MÉCANISME POSSIBLE DE LA RÉACTION

PHIPSON, sans d'ailleurs l'avoir analysée, assignait une formule à la matière colorante bleue et la dénommait phénolcyanine.

TARUGI et LEUCI, étudiant l'action de l'hypochlorite de sodium et de l'ammoniac sur le phénol, proposèrent le mécanisme suivant : le phénol, dans les conditions indiquées, donnerait d'abord du *p*-nitrosophénol qui, passant à la forme tautomère quinone-oxime, réagirait sur l'excès de phénol pour donner la *p*-oxyphénylimine de la benzoquinone ou indophénol proprement dit :



Il pourrait encore se former en premier lieu du *p*-amino-phénol qui, oxydé par l'hypochlorite, donnerait la chloriminoquinone $\text{O}=\text{C}^6\text{H}^4=\text{N}-\text{Cl}$ qui, réagissant alors sur l'excès de phénol en milieu alcalin, donnerait l'indophénol proprement dit :



D'autres chimistes, HIRSCH [80], WURSTER, SMITT et BENEWITZ [81] ont cherché à élucider la question qui reste encore assez obscure ; il semble bien démontré cependant que l'un des premiers produits de la transformation du phénol en présence d'ammoniac et d'un hypochlorite, soit la chloriminoquinone.

CONCLUSION

Cette réaction fort intéressante, en dehors des services qu'elle peut rendre en hydrologie (elle présente le gros avan-

tage sur la réaction de Nessler de n'être nullement altérée par la présence des ions Ca et Mg, ni par celle des substances albuminoïdes), a pu aussi être utilisée à la recherche et au dosage de l'ammoniac dans des liquides biologiques [82, 83].

RÉACTION DE TRILLAT

TRILLAT et TURCHET [84] ont indiqué en 1904, pour la recherche et le dosage colorimétrique de l'ammoniac dans les eaux, un procédé reposant sur la formation d'iodure d'azote ; celui-ci communique à la solution où il se produit, une coloration noirâtre d'autant plus foncée que la quantité d'ammoniac présent est plus grande.

On ajoute à 20-30 cm³ d'eau à analyser 3 gouttes d'une solution d'iodure de potassium à 10 %, on mélange, puis on fait tomber 2 gouttes d'eau de Javel commerciale en ayant soin d'observer l'eau après la chute de chaque goutte ; il se produit un nuage noir s'il y a de l'ammoniac ou même un précipité si la quantité de cet alcali est supérieure à deux mgr. Un excès de réactif, susceptible de dissoudre l'iodure d'azote dès sa formation, est à éviter.

En effectuant en même temps la réaction sur une solution titrée de chlorure d'ammonium on peut doser l'ammoniac par comparaison. La méthode permettrait de déceler, d'après ses auteurs, jusqu'à $\frac{1}{500.000}$ d'ammoniac.

Cette réaction présente un grave inconvénient : la coloration noire s'atténue, en effet, très rapidement. CHATTAWAY et ORTON [85] montrèrent en 1900 que l'iodure d'azote se décompose dès sa formation au contact de l'eau en iode, ammoniac et azote.

CAVALIER et ARTUS [86] firent remarquer à leur tour que la coloration noire de l'iodure d'azote tendait à disparaître rapidement, ne permettant pas un dosage.

Nous avons essayé de pratiquer ce dosage en suivant

les indications de ces deux auteurs, mais nos résultats sont moins satisfaisants que ceux annoncés par eux.

La réaction de Trillat, d'après ce que nous avons observé, ne se produit que pour une quantité d'ammoniac au moins égale à 0 mgr. 4 ; pour une quantité plus faible il ne se produit qu'une coloration jaune due uniquement à l'iode libéré ; pour une quantité plus forte la coloration grise ou noire commence à apparaître mais s'atténue fortement après une minute et disparaît rapidement. On ne peut donc pas faire facilement de la colorimétrie.

Une quantité minima d'hypochlorite est indispensable pour obtenir une bonne réaction, mais il est en même temps difficile d'en éviter l'addition d'un excès.

Il s'agit donc là d'une méthode assez imprécise, moins sensible que les précédentes ; elle ne permet guère que la recherche de l'ammoniac.

RÉACTION DE GRAVES

GRAVES [87], après avoir fait la critique de la réaction de Nessler, avait entrepris des recherches en vue d'un réactif de l'ammoniac. Il parvint à constituer un mélange de chlorure mercurique, de chlorure de sodium et de carbonate de lithine (1), incolore et de bonne conservation, qui se combine quantitativement avec l'ammoniac pour donner un produit blanc indéterminé, assez stable, permettant après sa mise en suspension une évaluation par voie néphélométrique. Ce nouveau procédé a été appliqué seulement par son auteur à certains dosages biologiques d'ammoniac.

Le réactif utilisé reste limpide en l'absence d'ammoniac ; il contient une proportion de chlorure de sodium assez forte de façon à réduire le plus possible la dissociation du complexe $\text{Na}^2 \text{Hg Cl}^4$ formé d'après l'équation $2\text{Cl Na} + \text{Hg Cl}^2 = \text{Na}^2 \text{Hg Cl}^4$. Ce complexe est très soluble dans l'eau ; il présente de plus le même avantage que les complexes ammoniacaux du chlorure mercurique, d'être plus stable que ceux des autres halogénures de mercure.

Le carbonate de lithine a été choisi en raison du faible poids atomique du cation, ce qui ne lui donne qu'une faible tendance à provoquer l'agglutination des suspensions.

(1) {	Solution saturée à froid de chlorure mercurique....	50 cm ³
	Solution saturée à froid de carbonate de lithine....	35 cm ³
	Chlorure de sodium.....	15 gr.
	H ² O.....	65 cm ³

GRAVES a employé de plus, comme colloïde protecteur, un empois d'amidon très dilué, susceptible de maintenir le précipité en suspension assez longtemps pour permettre l'examen néphélométrique.

TECHNIQUE DU DOSAGE (GRAVES).

10 cm³ de la solution à examiner sont additionnés de 15 cm³ de l'empois d'amidon, puis de 5 cm³ du réactif ; on compare après quelque temps au photomètre le trouble produit avec celui que donne une solution titrée de sulfate d'ammonium traitée de façon identique.

APPLICATION A L'ANALYSE DES EAUX

En vue d'appliquer cette réaction au dosage diaphanométrique de l'ammoniac des eaux, nous avons effectué divers essais où variaient les volumes des réactifs et de la solution ammoniacale, sur une gamme de tubes étalonnés renfermant des doses croissantes d'ammoniac ou de chlorure d'ammonium qui allaient de 0,001 mgr. à plusieurs milligrammes. En suivant le même mode opératoire, mais en ajoutant à 50 cm³ de solution ammoniacale 10 cm³ d'empois d'amidon et 5 cm³ de réactif, le liquide se trouble avec production d'une suspension qui permet l'examen diaphanométrique par comparaison ; on peut ainsi retrouver jusqu'à 0,01 mgr. d'ammoniac.

Le dosage peut être effectué pour des teneurs comprises entre 0,01 mgr. et 0,5 mgr. ; au-dessus de cette quantité les solutions flocculent plus ou moins rapidement.

Naturellement il est indispensable d'utiliser des tubes très propres, non rayés, ayant tous le même diamètre. On compare l'opacité produite dans le liquide à examiner à celle donnée par un tube étalonné ; il est préférable pour cela de tourner le dos à la lumière et de placer les tubes

contre une feuille de papier blanc, portant des traits noirs assez rapprochés; l'égalité de visibilité de ceux-ci entre les deux tubes observés implique l'égalité de la teneur en ammoniac.

KOLTHOF [88] a substitué à la solution employée par GRAVES, un réactif ainsi composé.

{ chlorure de sodium	2,50 gr.
{ chlorure mercurique	2,50 gr.
{ bicarbonate de sodium.....	8 gr.
{ carbonate neutre de sodium.....	1,20 gr.
{ eau	100 cm ³

On dissout, puis on filtre. Ce réactif donne au contact de l'ammoniac un précipité blanc.

En ajoutant à 50 cm³ d'eau ammoniacale 5 cm³ de ce réactif, on peut déceler jusqu'à 0,02 mgr. d'ammoniac.

La réaction est utilisable jusqu'à une teneur égale à 1 mgr. au-dessus de laquelle une floculation plus ou moins rapide gêne l'examen diaphanométrique.

CHAPITRE IV

RÉACTION DE GERRESHEIM

GERRESHEIM [89], au cours d'une étude sur quelques composés ammonimercuriques, avait observé le fait suivant : si l'on ajoute du carbonate de sodium à une solution contenant en même temps un sel ammoniacal et du chlorure mercurique, il se produit un précipité blanc amorphe. Si les proportions sont telles dans le mélange qu'il y ait cinq molécules de sel mercurique pour deux molécules de sel ammoniacal, l'ammoniac est précipité en totalité, même si cet alcali n'existe qu'en faible quantité.

GERRESHEIM pensa à utiliser cette réaction au dosage de l'ammoniac, ce qui pouvait devenir possible si l'on obtenait un précipité de composition constante. Il avait constaté en particulier que, si l'on veut obtenir un précipité homogène et exempt de particules d'oxyde rouge de mercure, il est indispensable de ne pas dépasser la concentration de 0,50 gr. de chlorure mercurique par litre de liquide précipitant.

Le précipité blanc, d'apparence homogène, que l'on peut alors recueillir, possède la composition qui correspond à la formule $\text{Hg}^5\text{N}^2\text{O}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$. GERRESHEIM évaluait la teneur en azote de ce composé :

soit par chauffage en présence de soude ou de sulfure de sodium qui en libèrent l'ammoniac que l'on dose après distillation à l'aide des procédés habituels ;

soit par pesée du précipité desséché ; la quantité d'am-

moniac était alors obtenue en multipliant le poids du précipité par le rapport :

$$\frac{2 \text{ NH}^3}{\text{Hg}^5\text{N}^2\text{O}^2\text{H}^2\text{Cl}^2} = \frac{34}{1133}$$

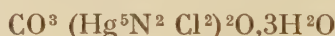
c'est-à-dire par 0,03.

Le poids du précipité représente donc 33,33 fois le poids du sel ammoniacal qui y correspond. Voici quelques-uns des résultats obtenus par GERRESHEIM :

Ammoniac mis en expérience en mgr.	Ammoniac trouvé en mgr.
5,53	5,41
5,53	5,36
4,63	4,20
2,78	2,68
0,46	0,42

Ces résultats le conduisirent à l'application de ce procédé d'analyse au dosage de l'ammoniac dans les eaux.

BUISSON [90], dans ce même but, reprit les travaux de GERRESHEIM. Il put confirmer l'entière précipitation de l'ammoniac dans les conditions expérimentales indiquées par GERRESHEIM, mais reconnut que la composition du précipité correspond à la formule suivante :



c'est - à - dire à 2HgCl^2 , $\text{CO}^3 (\text{NHg}^2)^2 (\text{Hg}^2\text{N})^2\text{O}, 3\text{H}^2\text{O}$, schéma qui représente un chlorure carbonate résultant de l'union du chlorure mercurique avec un carbonate basique de dimercurammonium.

Ce composé hydraté est blanc ; il devient anhydre par dessiccation à l'étuve à 100° en passant au jaune.

Il est soluble dans les acides dilués, dans l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium en solutions concentrées. Il est insoluble dans l'eau ainsi que dans les solvants organiques usuels (chloroforme, éther, benzène).

Nous avons voulu nous-même vérifier la valeur de ce procédé de dosage en suivant le mode opératoire indiqué par BUISSON : on reçoit le distillat (100 cm³) provenant de l'eau analysée dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 % ; on dilue à 1 litre, ensuite on ajoute 10 cm³ d'une solution de chlorure mercurique à 0,50 gr. ‰ ; on agite, puis on verse 10 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 15 % ; après 24 h. de repos, on filtre, on sèche à 100° et on pèse ; on multiplie alors le poids du précipité par 0,03 pour avoir la quantité d'ammoniac qui lui correspond

$$\frac{4 \text{ NH}^3}{\text{CO}^3(\text{Hg}^5\text{N}^2\text{Cl}^2)\text{O}} = \frac{34}{1137} = 0,0299$$

c'est-à-dire pratiquement par 0,03.

Quand il s'est agi de quantités d'ammoniac inférieures au mgr. la précipitation a été faite sur les 100 cm³ du distillat, sans dilution, en n'utilisant qu'un cm³ des divers réactifs.

Dans ces conditions, pour une concentration d'ammoniac allant de 0,10 mgr. à 3 mgr. nous n'avons pas obtenu de précipité homogène ; celui-ci contenait dans sa masse de petits cristaux rouges formés d'oxyde rouge ou d'oxychlorure de mercure ; il restait de plus très adhérent au verre ce qui rendait sa récolte pénible.

La pesée de tels précipités hétérogènes nous a conduit à trouver, après calcul, des quantités d'ammoniac très différentes de celles mises en expérience.

Pour apporter remède à cet inconvénient et tâcher d'obtenir un précipité homogène, nous avons effectué de nouveaux dosages en nous servant de solutions de chlorure mercurique de concentrations inférieures à 0,50 gr. ‰.

La solution à 0,35 gr. ‰ nous a donné de bons résultats : le précipité qu'elle donne est compact et homogène (absence complète de cristaux rouges), il se détache très

facilement de la paroi du récipient ; le liquide surnageant est limpide.

La quantité d'ammoniac susceptible d'être précipitée et dosée, si l'on utilise cette nouvelle solution de chlorure mercurique, est, d'après ce que nous avons dit, plus faible mais elle reste au-dessus des quantités rencontrées habituellement dans les eaux.

Les calculs suivants indiquent quelle est la quantité maxima d'ammoniac susceptible d'être précipitée et dosée

d'une part au moyen de la solution de HgCl_2 à 0,50 gr. ‰

$$\frac{2 \text{ NH}_4\text{Cl}}{5 \text{ HgCl}_2} \times 0,50 = 0,0394 \text{ gr. de NH}_4\text{Cl}$$

c'est-à-dire 0,012 gr. d'ammoniac ;

d'autre part au moyen de la solution à 0,35 gr. ‰.

$$\frac{2 \text{ NH}_4\text{Cl}}{5 \text{ HgCl}_2} \times 0,35 = 0,027 \text{ gr. de NH}_4\text{Cl},$$

c'est-à-dire 0,0085 gr. d'ammoniac.

Comme il est rare de rencontrer une eau renfermant une quantité d'ammoniac supérieure ou même égale à 8,5 mgr., par litre, nous conseillons l'utilisation de cette dernière solution de chlorure mercurique.

Nous avons vérifié que l'ammoniac n'était plus précipité entièrement au-dessus de cette limite de 8,5 mgr. : ayant effectué la précipitation sur 10 mgr. d'ammoniac, par exemple, nous avons obtenu un précipité qui, après calcul, n'en indiquait que 8, 10 mgr. ; le liquide surnageant donnait une réaction positive au Nessler. Au contraire, après la précipitation de quantités d'ammoniac inférieures à 8,5 mgr., le liquide surmontant le précipité n'a jamais donné de réaction positive au Nessler.

Avant de terminer, nous faisons remarquer qu'il est

avantageux, pour la filtration et le lavage du précipité, de se servir de filtres en verre fritté G. 4 en s'aidant de la trompe à eau.

Voici quelques résultats obtenus au moyen de cette méthode :

Ammoniac mis en expérience en mgr.	Poids du précipité en mgr.	Ammoniac trouvé en mgr.
0,10	4,5	0,135
	4,5	0,135
	4	0,12
0,25	9,5	0,285
	9	0,27
	9	0,27
0,50	16	0,48
	16	0,48
	16	0,48
0,75	23,5	0,705
	24	0,72
	24,5	0,735
1	34	1,02
	35	1,05
	34,5	1,03
2	73	2,19
	71	2,13
	69	2,07
5	165,5	4,96
	172	5,10
	165	4,95
7	227,5	6,82
	228,5	6,86
8	261	7,83
	263,5	7,90

Pratiquement on ne peut descendre au-dessous du dixième de milligramme, les erreurs inhérentes à la pesée devenant plus importantes.

CHAPITRE V

DÉTERMINATION DE L'AMMONIAC PAR VOIE MICROCHIMIQUE

Nous mentionnerons deux méthodes susceptibles de permettre l'identification de l'ammoniac par voie microchimique :

celle de Denigès, basée sur la formation de cristaux d'iodate d'ammonium ;

celle de Korenmann, fondée sur la production d'un picrate de cuivre ammoniacal.

A. — RÉACTION DE DENIGÈS [91]

Quand des traces de gaz ammoniac viennent en contact avec une solution d'acide iodique à 5 % (concentration la plus favorable), il y a production d'iodate d'ammonium cristallisé en lamelles quadratiques, aplaties, biréfringentes et présentant un aspect caractéristique au microscope (Voir la figure ci-dessous.)



Ces cristaux constituent dans tous les cas (en présence d'un excès d'acide iodique ou d'ammoniac) l'iodate neutre IO^3NH^4 de propriétés cristallographiques déjà décrites

par MARIGNAC [92], et non l'hydrate $\text{IO}^3\text{NH}^4, \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ pas plus que les sels acides de DITTE (diiodate et triiodate). Cette réaction est caractéristique, aucune amine ne donne rien d'analogue.

APPLICATION A L'ANALYSE DES EAUX

L'auteur l'a appliquée à la recherche de traces d'ammoniac dans les eaux, en suivant ce mode opératoire : on évapore l'eau à examiner jusqu'au volume de 1 cm^3 qu'on introduit avec 0,50 gr. de magnésie dans un petit tube à essai, au-dessus duquel on place une lame porte-objet garnie à sa face inférieure d'une gouttelette de la solution d'acide iodique. Les cristaux apparaissent, d'après l'auteur :

en quelques minutes pour	1 mgr. d'ammoniac	
en trente minutes environ pour	0,5 mgr.	—
en une heure pour	0,1 mgr.	—

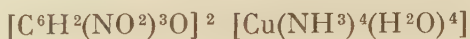
En suivant ces indications, nous avons obtenu des résultats comparables à ceux qui viennent d'être cités.

Il nous a semblé cependant plus aisé et plus sûr d'opérer sur un volume de liquide supérieur ; aussi avons-nous reproduit l'essai sur 5 cm^3 de liquide ammoniacal en nous plaçant dans les mêmes conditions que plus haut. Les cristaux d'iodate apparaissent sous forme d'un anneau microcristallin à la périphérie de la gouttelette du réactif iodique, sensiblement dans le même temps que plus haut pour des concentrations égales.

B. — RÉACTION DE KORENMANN

RYMSZA [93] montra en 1889 que lorsqu'on fait agir l'acide picrique sur une solution ammoniacale d'un sel

cuivrique on obtient un sel auquel EPHRAÏM [94] attribua la formule suivante :



FRANÇOIS et SEGUIN [95] qui utilisèrent plus tard la formation de ce sel pour rechercher et doser l'acide picrique lui attribuèrent la constitution suivante :



KORENMANN [96], renversant le problème, applique cette réaction à la recherche de l'ammoniac dans la pyridine. Il utilisait comme réactif une solution aqueuse saturée d'acide picrique à laquelle il ajoutait un égal volume d'une solution de sulfate de cuivre à 0,1 % ; il mettait 1 cm³ de pyridine dans un petit creuset de porcelaine et recouvrait celui-ci d'une lame porte-objet à la surface de laquelle était suspendue une goutte de réactif. La présence d'ammoniac déterminait en quelques minutes l'apparition de cristaux de formes variées caractéristiques (Voir la figure ci-dessous.)



En suivant ce mode opératoire KORENMANN est arrivé à retrouver 2 mgr. d'ammoniac.

APPLICATION A L'ANALYSE DES EAUX

Nous avons pensé que cette réaction pouvait être appliquée avec succès à la recherche de cet alcali dans les eaux ; dans ce but, nous avons effectué plusieurs essais en suivant le même mode opératoire que pour la réaction de Denigès : on ferme un petit tube à essai contenant 5 cm³ de solution ammoniacale, additionnée de 0,50 gr. de magnésie, par une lame porte-objet, à la surface de laquelle est placée une goutte du réactif cupropicrique.

Pour 1 mgr. d'ammoniac il se forme en quelques minutes un précipité cristallin jaune, constitué surtout par de longues aiguilles ; pour obtenir les cristaux caractéristiques, il est préférable, aussitôt après l'apparition du précipité dans la gouttelette de réactif (ce qu'on apprécie facilement à l'œil nu), d'étendre celle-ci sur la lame et d'observer les cristaux apparus après évaporation du liquide ; les cristaux se présentent alors sous les formes typiques que nous avons indiquées plus haut.

Les cristaux apparaissent :

- en quelques minutes pour 1 mgr. d'ammoniac ;
- en 10 à 12 minutes pour 0,5 mgr. d'ammoniac ;
- en 30 minutes environ pour 0,1 mgr. d'ammoniac.

Pour ces deux dernières concentrations il est inutile d'étendre la goutte de réactif sur la lame, les cristaux s'étant formés plus lentement en prenant leur forme caractéristique. Il est facile de ne pas confondre ces cristaux avec ceux qui résultent de l'évaporation du réactif seul.

Ces deux méthodes microchimiques sont, on le voit, moins sensibles que les méthodes colorimétriques précédentes ; cependant, on pourrait les utiliser avec profit.

CHAPITRE VI

RÉACTIONS COLORÉES DUES A L'ALCALINITÉ DE L'AMMONIAC LIBRE

Nous passons en revue, dans ce chapitre, quelques réactions qui présentent un caractère de spécificité moindre que les précédentes car elles sont dues seulement à la propriété alcaline de l'ammoniac.

Il s'agit donc avant tout de réactions provoquées par l'ion OH, mais dans des conditions où l'on considère que l'intervention de l'ammoniac peut être seule invoquée.

RÉACTION DE MAKRIS

ZENGHELIS [97] a montré, en 1921, que la réduction d'une solution de nitrate d'argent par l'aldéhyde formique en présence d'ammoniac libre pouvait, si elle s'effectuait dans des conditions appropriées, servir à la caractérisation de traces de cet alcali.

Dans la suite, en 1930, MAKRIS [98] montra que la réduction du nitrate d'argent par le tanin, considérablement accélérée en présence d'ammoniac libre, pouvait recevoir la même utilisation. Cet auteur opérait ainsi :

L'eau étudiée est d'abord soumise à la distillation en présence d'alcali, puis on pratique la recherche sur le distillat contenant l'ammoniac à l'état libre ; dans ce but,

on ajoute à 10 cm³ de ce distillat 2 gouttes d'une solution de tanin à 5 % et une goutte d'une solution de nitrate d'argent à 20 % ; le liquide prend alors une coloration qui varie du jaune pâle au brun foncé selon la quantité d'ammoniac présent. On répète la même opération sur une série de tubes étalonnés renfermant des quantités déterminées et croissantes d'ammoniac libre, puis on compare après une minute d'attente les colorations obtenues, de façon à leur laisser le temps de se bien développer.

Cette réaction, en raison de sa grande sensibilité pour l'ion OH, permet de déceler et de doser des traces très faibles d'ammoniac ; elle dépasserait même, d'après l'auteur, en sensibilité, la réaction de Nessler ; elle serait encore applicable quand cette dernière a cessé de l'être.

Dans le but de vérifier et de déterminer la sensibilité de cette réaction, nous avons effectué de nombreux dosages sur des solutions d'ammoniac de concentration connue, en suivant le mode opératoire que nous venons d'indiquer. Pour la préparation des solutions de tanin, nous avons utilisé deux tanins *pour analyse* des marques MERCK et POULENC qui, parmi d'autres tanins (1), ont donné les résultats les plus favorables.

Nous avons constaté qu'il ne fallait pas attendre plus de quelques minutes pour faire la comparaison colorimétrique, car le contenu des tubes se trouble assez rapidement.

L'appréciation de l'intensité de la coloration obtenue ne peut être faite en observant suivant l'axe que pour des tubes contenant des traces d'ammoniac (de l'ordre de 0,01 mgr.) ; quant aux autres tubes dont le contenu observé suivant l'axe présente une trop grande opacité, on peut en apprécier la coloration dans le sens perpendiculaire à l'axe.

(1) Nous avons choisi ces deux tanins après en avoir essayé six marques différentes.

La sensibilité maxima atteinte, en suivant ce mode opératoire, correspond à 0,01 mgr. d'ammoniac.

Nous avons répété ces dosages en mettant en œuvre, non plus 10 cm³ de solution ammoniacale, mais 50 cm³ et en utilisant les mêmes quantités de réactifs ; la sensibilité obtenue n'a plus été que de l'ordre de 0,05 mgr.

Comme l'intensité et la rapidité de réduction du nitrate d'argent par le tanin sont d'autant plus grandes que l'alcalinité du milieu est plus forte, c'est-à-dire se trouvent, dans le cas où nous nous plaçons, sous la dépendance directe de la quantité d'ammoniac présent, nous avons pensé qu'en ajoutant moins de solution tannique (solution acide faisant rougir le papier de tournesol), nous aurions une réaction plus sensible.

Il est fort possible, en effet, que pour une quantité d'ammoniac de l'ordre de 0,01 mgr. ou même 0,05 mgr., le moindre excès de la solution tannique nuise à la sensibilité de la réaction.

Nous avons obtenu les résultats les meilleurs en ajoutant aux 50 cm³ de la solution ammoniacale une seule goutte de solution de tanin, suivie aussitôt d'une goutte de la solution de nitrate d'argent (comptées au compte-gouttes normal) en prenant soin de bien mélanger après chaque addition de réactif.

Quand la teneur en ammoniac est égale ou supérieure à 0,03 mgr. il faut faire l'examen colorimétrique après deux minutes d'attente. Si la teneur est inférieure à ce chiffre on doit attendre une dizaine de minutes car le maximum d'intensité de coloration est alors atteint plus lentement. Dans ces conditions il est possible d'apprécier des quantités d'ammoniac allant jusqu'à 0,01 mgr.

Au-dessus de 0,10 mgr. il est préférable de diluer la solution avant l'addition des réactifs, l'examen colorimétrique risquant d'être gêné par la trop grande intensité de coloration.

RÉACTION DE SCHMIZ

SCHMIZ [99] a décrit en 1927, pour la recherche et le dosage de l'ammoniac libre, une nouvelle méthode colorimétrique, basée sur la réaction suivante : si l'on ajoute un mélange de sulfate de cuivre et d'eau oxygénée à une solution d'ammoniac libre (ou de tout autre alcali), il se développe une coloration qui va du brun au vert clair selon le degré d'alcalinité du milieu.

Nous avons préparé le réactif suivant :

{ solution de sulfate de cuivre à 1 %.....	1 cm. ³
{ eau oxygénée à 3 volumes.....	3 cm. ³

Nous avons éprouvé la sensibilité de la réaction en ajoutant 5 cm³ du réactif ci-dessus à un volume de 50 cm³ de diverses solutions ammoniacales contenant les quantités d'ammoniac libre indiquées ci-après, l'observation de la coloration produite étant faite quinze minutes après l'addition du réactif. Les tubes observés présentaient les caractères suivants :

{	pour 1,5 mgr. d'ammoniac : dépôt floconneux verdâtre ;
	pour 1 mgr. : suspension floconneuse verdâtre ;
	pour 0,75 mgr., 0,5 mgr., 0,25 mgr. : opalescence verdâtre plus ou moins accentuée ;
	pour 0,1 mgr. (limite) : opalescence faible ;
	au-dessous de 0,1 mgr. : les solutions restent limpides et incolores.

Cette réaction est donc positive pour 0 mgr. 10 d'ammoniac.

RÉACTION DE L'HÉMATOXYLINE

Il est probable que CHEVREUL fut le premier à observer et à utiliser la coloration rouge que l'hématoxyline donne avec l'ammoniac car, comme nous l'avons dit plus haut, au cours de ses recherches sur le principe colorant du bois de campêche, il avait rencontré de l'ammoniac dans l'eau de Seine.

Plus tard, DENIGÈS [100] utilisa le même réactif pour caractériser des traces d'ammoniac.

GUTZEIT [101] et FRESSENIUS [18] le proposent également pour le même but.

Tandis que l'hématoxyline fournit avec l'ammoniac une coloration rouge, elle donne avec la potasse ou la soude une coloration violette.

Nous avons effectué les essais suivants : si l'on ajoute deux gouttes d'une solution alcoolique récente d'hématoxyline à 0,1 % à 50 cm³ de solutions d'ammoniac libre de concentrations variées, on obtient une réaction positive jusqu'à une limite inférieure correspondant à 0,1 mgr. d'ammoniac. La méthylamine et l'éthylamine donnent également une coloration rouge.

L'emploi de l'hématoxyline présente un inconvénient résultant du fait que sa solution, instable, se colore rapidement en rose, puis en rouge ; on ne peut donc employer qu'une solution très récente.

RÉACTION DE L'AMIDOL

Une solution diluée d'amidol (2-4 diaminophénol) donne, en présence de traces d'ammoniac libre, une coloration jaune. MANGET et MARION [102], en utilisant cette réaction ont pu déceler et doser l'ammoniac dans les eaux. Cette réaction est, d'après eux, sensible au $\frac{1}{1.000.000}$, plus sensible que la réaction de Nessler ; ils ne donnent aucun renseignement sur la concentration du réactif ni sur le mode opératoire.

Afin de vérifier la valeur de cette méthode, nous avons préparé plusieurs solutions aqueuses d'amidol (1 %; 0,1 %...) ; celles-ci sont très peu stables : d'abord incolores, elles se colorent en rouge, brunissent et puis deviennent noirâtres en quelques jours. La conservation de ces solutions à l'abri de l'air et de la lumière ne supprime pas cette instabilité.

Une solution récente et incolore d'amidol donne immédiatement une coloration rouge foncé pour 1 mgr. d'ammoniac libre dans 50 cm³ d'eau ; cette coloration est très instable et s'accroît rapidement pour devenir brune et finalement noire. La sensibilité vis-à-vis de l'ammoniac est assez grande car pour 0,1 mgr. et 0,05 mgr. nous avons obtenu une coloration rose, mais tout aussi instable que la précédente.

Ces observations montrent que l'utilisation d'une solution d'amidol comme réactif de l'ammoniac apparaît délicate. Si cette réaction est valable pour une simple recherche, elle ne l'est plus pour un dosage.

CHAPITRE VII

Nous citerons dans ce chapitre quelques procédés de dosage de l'ammoniac dont plusieurs ont été proposés par leurs auteurs pour l'analyse des eaux.

MÉTHODES UTILISANT L'ACTION PARTICULIÈRE DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE SUR LES SELS AMMONIACAUX

DELÉPINE [103] a signalé que si l'on ajoute un excès d'aldéhyde formique à une solution de chlorure d'ammonium il se forme de l'hexaméthylènetétramine avec mise en liberté d'acide chlorhydrique ; cette réaction est limitée.

CAMBIER et BROCHER [104] ont montré, plus tard, que si l'on opère en présence d'un grand excès formique, l'acide chlorhydrique est libéré en totalité.

RONCHÈSE [105] ainsi que VAN BERS [106] ont appliqué cette réaction au dosage de l'ammoniac salifié contenu dans les eaux. Le premier effectue le dosage en évaluant par titrage l'acide libéré ; le second ajoute l'aldéhyde formique à la solution du sel ammoniacal en présence d'une quantité connue de soude titrée dont il évalue ensuite l'excès par titrage alcalimétrique.

MÉTHODES UTILISANT L'ACTION DE L'HYPOBROMITE DE SODIUM SUR L'AMMONIAC

On sait que l'ammoniac, libre ou salifié, au contact d'un excès d'hypobromite de sodium se décompose avec dégagement d'azote.



En se fondant sur cette transformation, on peut arriver à apprécier des quantités même faibles d'ammoniac, d'après le volume d'azote dégagé ou d'après la quantité d'hypobromite nécessaire à l'oxydation.

Dans ce dernier cas la détermination de l'excès d'hypobromite pourra être effectuée en ajoutant à la liqueur un excès d'iodure de potassium puis, rendant le milieu acide, en titrant enfin par l'hyposulfite de sodium l'iode libéré (ARTMANN et SKRABAL [107], Mc DONALD [108]).

On peut encore, d'après TORSTEN TORREL [109], doser l'hypobromite en excès au moyen du rouge de naphthyle (benzène-azo- α -naphtylamine) qui possède la propriété d'être décoloré par l'hypobromite de sodium et que l'on ajoute jusqu'à coloration rose persistante.

RÉACTION DE RIEGLER-FEIGL

RIEGLER [110] a constaté en 1897 qu'un sel du *p*-nitrobenzènediazonium donne en présence d'ammoniac une coloration rouge due à la production du sel ammoniacal de la *p*-nitrophénylnitrosamine.



FEIGL [111] a proposé d'utiliser cette réaction pour la recherche de petites quantités de sels ammoniacaux ; le réactif nécessaire se prépare en ajoutant du nitrite de sodium à une solution chlorhydrique froide de *p*-nitraniline ; il est très altérable.

Pratiquement on l'emploie de la façon suivante : on mélange une goutte du liquide à examiner et une goutte du réactif sur un verre de montre, puis on ajoute à ce mélange une parcelle de chaux vive ; en présence d'ammoniac il se développe une coloration rouge tout autour de la chaux.

KORENMANN [112] a proposé d'appliquer cette réaction à la recherche de l'ammoniac dans l'air : il utilise un papier réactif imprégné du réactif de Feigl.

GUTZEIT range cette réaction parmi les réactions spécifiques du cation NH^4 .

Nous avons essayé, sans succès, d'appliquer cette réaction à la recherche et au dosage de traces d'ammoniac dans les eaux.

RÉACTION DE CAZENEUVE

CAZENEUVE [113] a appliqué une réaction colorée de la résorcine à la recherche de l'ammoniac; le réactif, obtenu en dissolvant 2 gr. de nitroprussiate de soude et 1 gr. de résorcine dans q. s. d'eau, donne une coloration verte au contact d'ammoniac libre. Le réactif est altérable et peu sensible ; il est donc inutilisable en analyse hydrologique.

MÉTHODE DE JELLINECK ET ENS [114]

Ces auteurs dosent l'ammoniac en ajoutant à 10 cm^3 de la solution ammoniacale étudiée dix gouttes d'une solution de sulfate de cuivre à 5 % (indicateur) puis une solution acide titrée jusqu'à disparition de la coloration bleue produite lors de l'addition du sulfate de cuivre à l'ammoniac. Ce procédé ne possède aucun avantage sur les procédés alcalimétriques ordinaires.

CONCLUSIONS

L'ensemble des faits rappelés et des résultats mentionnés au cours des précédents chapitres nous conduit à formuler les conclusions suivantes :

1° On sait que les réactions analytiques de l'ammoniac susceptibles de permettre son dosage sont nombreuses et, certaines d'entre elles, utilisées depuis longtemps.

Nous avons constaté, comme certains auteurs, que la première en date de ces réactions, la réaction de Nessler, est la plus sensible puisqu'elle est la seule qui permette de déceler jusqu'à 0,001 mgr. d'ammoniac. Cette sensibilité n'est atteinte d'ailleurs que dans des conditions bien déterminées dont les principales sont la distillation préliminaire de l'ammoniac et l'emploi d'un réactif bien composé.

Nous donnons plus loin les conclusions relatives à la conduite de la distillation ; quant au réactif de Nessler, nous avons constaté, après en avoir éprouvé de nombreuses formes différentes, que le plus sensible est le réactif dont la formule a été indiquée par M. FRANÇOIS.

2° Il nous semble utile d'attirer l'attention sur la réaction de Berthelot, un peu négligée et trop peu utilisée jusqu'à présent. Cette réaction est, en effet, d'une exécution rapide, de réalisation aisée et d'une sensibilité assez grande puisqu'elle permet de retrouver jusqu'à 0,01 mgr. d'ammoniac, ce qui suffit dans la plupart des cas. Les réactifs qui interviennent dans cette réaction sont très stables, si l'on prend soin de les conserver à l'abri de l'air et à l'obscurité.

Cette méthode de recherche et de dosage complète, à notre avis, la réaction de Nessler ; elle peut même lui être substituée dans l'étude chimique des eaux potables, en raison de sa commodité.

3° Parmi les autres réactions analytiques colorées de l'ammoniac, la réaction de Makris s'est montrée la meilleure. Bien que moins sensible et moins spécifique que les deux précédentes, elle est encore assez sensible pour qu'on puisse envisager son utilisation en hydrologie.

4° La méthode opacimétrique de Graves est très intéressante puisqu'elle permet de déceler jusqu'à 0,01 mgr. d'ammoniac, ce qui la rend susceptible d'être également utilisée.

5° La méthode pondérale due à Gerresheim ne présente pas seulement un intérêt théorique ; on peut, en effet, en l'utilisant, doser pondéralement avec précision des quantités d'ammoniac comprises entre plusieurs milligrammes et 0,25 mgr. Cette dernière limite, supérieure à la teneur de nombreuses eaux en ammoniac, restreint naturellement le champ de son application.

Elle peut néanmoins être utilisée avec succès pour le dosage précis, le cas échéant, d'un ou de plusieurs milligrammes de cet alcali.

6° Les réactions microchimiques de Denigès et de Koremann présentent un intérêt certain, mais il semble qu'elles doivent, en raison du temps nécessaire à leur réalisation, et aussi de leur sensibilité moindre, céder le pas aux réactions colorimétriques.

7° Les essais que nous avons effectués en vue de substituer à la méthode ordinaire de distillation un procédé d'entraînement de l'ammoniac à l'aide de la vapeur d'eau, ne nous ont pas donné des résultats très favorables. Aussi

sommes-nous revenu au mode opératoire ancien. Pour la distillation, nous avons utilisé un appareil entièrement en verre qui n'est qu'une modification de l'appareil proposé par FRANÇOIS ; il nous a permis de concentrer tout l'ammoniac dans un faible volume de distillat en éliminant toute cause d'erreur, grâce à son absence de joints et bouchons en caoutchouc.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse,
M. SOMMELET.

Vu : Le Doyen de la Faculté,
PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

1. HUG. — Das Wasser., XXVI, 887.
2. LEFORT. — Chimie hydrologique, 1872, p. 265.
3. CHEVREUL. — Recherches chimiques sur le bois de campêche et sur la nature de son principe colorant. *Annales de chimie* (1), LXXXI, 128, 1812 ; LXXXII, 53, 1812.
4. PÉLIGOT. — Sur un procédé propre à déterminer rapidement la quantité d'azote contenue dans les substances organiques. *C. R. Académ. Sc.*, XXIV, 550, 1847.
5. BOUSSINGAULT. — Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux. *Ann. chim. et phys.* (3), XXXIX, 259, 1853.
6. MUNTZ. — L'ammoniaque dans les eaux de pluie et dans l'atmosphère. *C. R. Académ. Sc.*, CXIV, 184, 1892.
7. BOLLEY. — Ueber die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman. *Journ. f. prakt. Chem.*, CIII, 494, 1868.
8. CHAPMAN (E.). — On Nessler's test for ammonia. *Laboratory*, I, 267, 1867.
9. OHLMULLER (W.). — Guide pratique pour l'analyse de l'eau, 1898, p. 121.
10. GRAVES. — A precipitant for ammonia (a substitute for Nessler's reagent). *Journ. Am. Chem. Soc.*, XXXVII, 1171, 1915.
11. EMMERLING (O.). — Ueber Ammoniakbestimmung im Wassern. *Bericht. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, XXXV, 2291, 1902.
12. FRANKLAND and ARMSTRONG. — On the analysis of potable waters. *Journ. Chem. Soc.*, XXI, 103, 1868.
13. TROMMSDORFF. — Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers. *Zeit. f. anal. Chem.*, VIII, 357, 1869.

14. MILLER (W.). — Observations on some points in the analysis of potable waters. *Journ. Chem. Soc.*, XVIII, 117, 1865.
15. WANKLYN, CHAPMAN and SMITH. — Water analysis. *Jour. Chem. Soc.*, XX, 445, 1867.
16. CAUSSE (H.). — Hydrologie, 1903, p. 49.
17. BAUCHER. — Analyse chimique et bactériologique des eaux potables. Paris, 1904, p. 104.
18. FRESSENIUS. — Traité d'analyse chimique quantitative, 11^e édit. française, 1909, p. 17.
19. LABAT. — Thèse pharm. sup. Bordeaux, 1907.
20. BUISSON (A.). — Thèse doct. pharm. Paris, 1907.
21. PREGL. — La microanalyse organique quantitative. Les Presses univers. de France, 1923.
22. PARNASS, WAGNER. — Über die Ausführung von Bestimmungen kleiner Stickstoffmengen nach kjeldahl. *Biochem. Zeit.*, CXV, 253, 1921.
23. YVANOVITCH. — Microdosage de l'ammoniaque urinaire. *Bull. Soc. chim. biol.*, VII, 665, 1925.
24. BACH (D.). — Le dosage de l'ammoniaque par entraînement à la vapeur d'eau dans le vide. *Bull. sc. pharm.*, XXXIX, 607, 1932.
25. MESTREZAT. — Dosage de l'ammoniaque urinaire par le procédé à la cloche de Schloesing. *Bull. soc. chim. biol.*, 156, 1922.
26. KÜHNEL-HAGEN. — Über die titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von Ammoniak. *Zeit. f. anal. chem.*, LXXXIII, 164, 1931.
27. FRANÇOIS (M.). — Manipulations de chimie analytique appliquée, 3^e édit., 1931, p. 153.
28. TREADWELL. — Manuel de chimie analytique, 1932.
29. CAILLOT et CORRIOL. — Une nouvelle combinaison de deutiodure de mercure et d'ammoniaque. *Journ. de pharm.*, IX, 381, 1823.
30. NESSLER (J.). — Über das Verhalten des Iodquecksilbers und der Quecksilberverbindungen überhaupt zu Ammoniak und über eine neue Reaction auf Ammoniak. *Freiburg im Breisgau*, 1856.

31. MILLER (W.). — Observations on some points in the analysis of potable waters. *Journ. chem. soc.*, XVIII, 125, 1865.
32. ILOSVAY DE NAGY-ILOSVÁ. — Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre. *Bull. soc. chim.* (3), XI, 216, 1894.
33. WINKLER (L. W.). — Die Bestimmung des Ammoniaks in der natürlichen Wässern. *Chemik. Zeit.*, XXIII, 541, 1899.
34. FRÉMY. — (Encyclopédie chimique de), XIV, 41, 1884.
35. SILVA. — Traité d'analyse chimique, 1891, p. 117 et 580.
36. Pharmacopée Suisse, 1906.
37. VILLAVECHIA. — Traité de chimie analytique appliquée, I, 7, 1920.
38. KLING et DIEUDONNÉ. — Méthodes actuelles d'expertises employées au Laboratoire municipal de Paris, 1932.
39. RICHMOND (H.). — Preparation of Nessler's solution. *The Analyst*, I, 67, 1925.
40. Pharmacopée française, 1908, p. 850.
41. SCHNEIDER (A.). — Vorsicht bei Herstellung von Nessler's Reagens. *Pharm. Centr.*, 546, 1909.
42. BEYTHIENS. — Handbuch der Nahrungsmittel Untersuchung, I, 881, 1914.
43. FRERICHs und MANNHEIM. — Wissenschaftliche Mitteilungen Nessler's Reagens. *Apoth. Zeit.*, XXIX, 972, 1914.
44. GULICK. — A simplification of the determination of total nitrogen by colorimetry. *Journ. biol. chem.*, XVIII, 270, 1914.
45. GRIGAUT-GUÉRIN. — Le dosage de l'urée et de l'azote non protéique du sang et des tissus par le réactif de Nessler. *Journ. pharm. chim.* (7), XIX, 235, 1919.
46. GUIART et GRIMBERT. — Précis de diagnostic, 1922, p. 984.
47. KOCH-MEEKIN. — A new direct nesslerisation microkjeldahl method and a modification of the Nessler-Folin Reagent for ammonia. *Journ. Am. Chem. Soc.*, XLVI, 2066, 1924.
48. VATERLING. — *Pharm. Zeit.*, LXXIII, 311, 1928.
49. JADIN et ASTRUC. — Précis d'hydrologie, de géologie et de minéralogie, 1920.
50. NESSLER (J.). — Über Bestimmung des Ammoniaks in sehr verdünnten Lösungen. *Zeit. f. Anal. Chem.*, VII, 415, 1868.

51. FLECK (H.). — Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen und Flusssässern. *Journ. f. prakt. Chem.*, V, 264, 1872.
52. FOLIN and DENIS. — Nitrogene determination by direct nesslerisation. *Journ. biol. Chem.*, XXVI, 478, 1916.
53. FOLIN and FARMER. — A new method for the determination of total nitrogene in urine. *Journ. biol. Chem.*, XI, 493, 1912.
54. FRANÇOIS (M.). — Contribution à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés. Thèse doct. ès-sciences, Paris, 1901.
55. BUISSON (A.). — Sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler. *C. R. Académ. Sc.*, CXLIII, 289, 1906.
56. NESSLER (J.). — *Zeit. f. Anal. Chem.*, VII, 415, 1868.
57. HAZEN and CLARK. — On the effect of temperature upon the determination of ammonia by nesslerisation. *Am. Chem. Journ.*, XII, 425, 1890.
58. FRIEDRICHS (O.). — Über die Bedingungen für eine zweckmäßige Herstellungsvorschrift des Nessler'schen Reagenses für die Arzneibücher. *Arch. d. Pharm.*, CCLIX, 158, 1921.
59. FRANÇOIS (M.). — Manipulations de chimie analytique appliquée, 3^e édition, 1931, p. 219.
60. VANDEVELDE. — Doc. comm. intern. unif. méth. analyt. denr. alim., 118, 1912.
61. ROSE and COLEMAN. — A standard for the determination of ammonia by means of Nessler solution. *Biochem. Bull.*, III, 407, 1914.
62. Formulaire des hôpitaux militaires, 1918, t. II, p. 222.
63. KUJÛRÔ FUJIWARA. — The meaning of the quantitative determination of ammonia in examination of drinking waters. A permanent standard solution for colorimetric estimation of ammonia in water. *Kyoto Igaku Zasshi*. XVIII, 9, 1921 (d'après *Chem. Abstracts*, XV, 1773, 1921).
64. DANET (R.). — *Journ. pharm. chim.* (8) XVI, 68, 1932.
65. URBACH (C.). — Die stufenphotometrisch Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. *Mikrochemie*, V, 37, 1932.

66. RUMPF. — Méthode de surveillance rapide des eaux à l'aide d'une cellule photoélectrique. *Bull. Soc. Chim.* (4), LIII, 85, 1933.
67. FLECK (H.). — Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brünnen und Flüsswässern. *Journ. f. prakt. Chem.*, V, 263, 1872.
68. AUGER. — Nouveau procédé titrimétrique des sels ammoniacaux. *C. R. Académ. Sc.*, CLXXVIII, 1081, 1924.
69. BERTHELOT (M.). — Violet d'aniline. *Répert. de chim. appl.*, I, 284, 1859.
70. LEX (R.). — Über einige neue Reaktionen des Phenols. *Bericht. d. Deut. Chem. Gesell.*, III, 457, 1870.
71. BEILSTEIN (F.). — Handbuch der Organischen Chemie, II, 650, 1896.
72. SALKOWSKI. — Über die Lex'sche Ammoniak-Chlorkalk Reaction auf Phenol. *Archiv. der Physiol.*, V, 353, 1870.
73. PHIPSON (T. L.). — On phenolcyanine. *Chem. News*, XXVII, 299, 1873.
74. COTTON. — Nouvelles réactions colorées du phénate d'ammoniaque. *Bull. Soc. Chim.*, XXI, 8, 1874.
75. WURSTER (C.). — Über Farbstoffbildung durch Wasserstoff-superoxyd. *Bericht. d. Deut. Chem. Gesell.*, XX, 2934, 1887.
76. TARUGI-LEUCI. — Sopra alcune reazioni cromatiche. *Boll. chim. farm.* L, 907, 1911.
77. THOMAS. — Sur une réaction colorée de l'ammoniaque. *Bull. Soc. Chim.* (4), XI, 796, 1912.
78. FOXWEL. — A new method of estimating ammonia. *The gas world*, 64, 1916.
79. BERNOUILLI (A.). — Das Schublehrrenkolorimeter und die Bestimmung kleinster Mengen von Ammoniak. *Helvetica Chimica Acta*, IX, 827, 1926.
80. HIRSCH. — Über das Chinonchlorimid und ähnliche Substanzen. *Bericht. d. Deut. Chem. Gesell.*, XIII, 1880, 1903.
81. SMITT et BENEWITZ. — *Bull. Soc. Chim.*, XXI, 456.
82. THOMAS. — Dosage de l'ammoniaque dans le liquide céphalo-rachidien. *Bull. Soc. Chim.* (4), XIII, 398, 1913.

83. ORR (P.). — A colorimetric method for the direct estimation of ammonia in urine. *Biochem. Journ.*, XVIII, 806, 1924.
84. TRILLAT et TURCHET. — Nouveau procédé de recherche de l'ammoniaque. *Bull. Soc. Chim.* (4), XXXI, 1253, 1904.
85. CHATTAWAY and ORTON. — Preparation and properties of the so-called nitrogene-iodide. *Am. Chem. Journ.*, XXIII, 368, 1900.
86. CAVALIER et ARTUS. — Dosage de l'ammoniaque dans les eaux potables. *Bull. Soc. Chim.* (3), XXXIII, 765, 1905.
87. GRAVES. — A precipitant for Ammonia (a substitute for Nessler's Reagent). *Journ. Am. Chem. Soc.*, XXXVII, 1171, 1915.
88. KOLTHOF (I. M.). — Die colorimetrische bepaling van Ammoniak. *Pharm. Weekblad*, LVII, 1253, 1920.
89. GERRESHEIM (H.). — Beiträge zur Kenntniss der Ammoniakalischen Quecksilberverbindungen. *Liebigs Annal. d. Chem.*, CXCIV, 373, 1879.
90. BUISSON (A.). — Une nouvelle méthode de dosage de l'ammoniaque dans les eaux. *Bull. Soc. Chim.* (3), XXV, 326, 1907.
91. DENIGÈS (G.). — Identification par voie microchimique de l'ammoniac gazeux sous forme d'iodate d'ammonium. *Bull. Soc. pharm. Bordeaux*, LVIII, 161, 1920.
92. MARIGNAC. — *Ann. Minéralogie* (5), IX, 1, 1856.
93. RYMSZA. — *Dissert. Dorpat*, S. 16, 1889.
94. EPHRAÏM (F.). — Über Ammoniakate von salzen den Pikrinsäure und der p-dichlor-benzol-sulfonsäure. *Bericht. d. Deut. Chem. Gesell.*, LIV, 402, 1921.
95. FRANÇOIS et SEGUIN. — *Ann. falsif.*, XXIII, 481, 1930.
96. KORENMANN (I. M.). — Eine mikrochemische Reaktion auf Ammoniak und dessen Nachweiss in Pyridin. *Zeit. f. anal. Chem.*, XC, 114, 1932.
97. ZENGHELIS (C.). — Une nouvelle réaction de l'ammoniaque. *C. R. Académ. Sc.*, CLXXIII, 153, 1921.
98. MAKRIS (K.). — Über eine neue empfindliche Reaktion auf Ammoniak. *Zeit. f. anal. Chem.*, LXXXI, 212, 1930.
- Eine neue colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks. *Zeit. f. anal. Chem.*, LXXXIV, 241, 1932.

99. SCHMIZ. — Eine Reaktion zur nachweiss kleiner Mengen von freien Ammoniak. *Archiv. d. Pharm.*, CCLXV, 115, 1927.
 100. DENIGÈS (G.). — Nouveaux procédés pour caractériser l'ammoniaque dans une atmosphère gazeuse. *Journ. pharm. chim.* (6), VII, 548, 1898.
 101. GUTZEIT. — Quelques réactions spécifiques et spéciales des cathions et anions les plus usuels. *Helvetica Chimica Acta*, XII, 713, 1929.
 102. MANGET et MARION. — Emploi du diamidophénol pour la recherche et le dosage de traces d'ammoniaque dans l'eau. *Ann. chim. analyt.*, VIII, 83, 1903.
 103. DELÉPINE (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, XIII, 163, 1895.
 104. CAMBIER et BROCHER. — Action de l'aldéhyde formique sur les amines et sur leurs sels. *Bull. Soc. Chim.*, XIII, 396, 1895.
 105. RONCHÈSE. — Dosage de l'ammoniaque dans les eaux. *Bull. Soc. Chim.* (3), CCXXVIII, 362, 1908.
 106. VAN BERS. — Eene methode ter bepaling van Ammoniakstikstof met formaldehyd. *Chem Weekblad.*, XIV, 968, 1917.
 107. ARTMANN-SKRABAL. — *Zeit. f. anal. chem.*, XLVI, 5, 1907.
 108. MC. DONALD. — The estimation of ammonia by means of sodium hypobromite. *The Analyst*, XLIX, 375, 1924.
 109. TORSTEN-TORREL. — Eine neue Methode zur titrimetrischen Bestimmung kleinster Mengen Ammoniak. *Biochem. Zeit.*, CCXLVIII, 246, 1932.
 110. RIEGLER. — *Chem. Zeit. Rep.*, 307, 1897.
 111. FEIGL. — Tüpfelnachweiss für Ammoniak. *Mikrochemie*, VII, 19, 1929.
 112. KORENMANN (I. M.). — Über Ammoniak nachweiss in der Luft. *Zeit. f. anal. Chem.*, LXXXIX, 217, 1931.
 113. CAZENEUVE. — Sur une nouvelle réaction de la résorcine avec ses applications à la recherche de l'ammoniaque. *Bull. Soc. ph. Bordeaux*, LXI, 153, 1923.
 114. JELLINECK-ENS. — Über einige massanalytische Methoden (sulfat-, blei-, säure-, und Ammoniak Bestimmung). *Zeit. anorg. Chem.*, CXXIV, 185, 1922.
-

345. — Imp. de la Fac. de Méd., Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 6-1934
